






New 2,2-diethyl-6,6-dimethyl- and 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-substituted piperid-4-yl carboxylate, carbamate and urea compounds and corresponding N-oxyls are used in polymerization of ethylenically unsaturated monomers

Patent number: DE10113209
Publication date: 2001-09-27
Inventor: KRAMER ANDREAS (CH); NESVADBA PETER (CH);
ZINK MARIE-ODILE (FR)
Applicant: CIBA SC HOLDING AG (CH)
Classification:
- **international:** C07D211/94; C07D401/04; C07D405/04; C08F2/46
- **european:** C07D401/04, C07D211/94, C08F2/38, C08F255/00,
C08F265/04, C08F291/00, C08F293/00B
Application number: DE20011013209 20010319
Priority number(s): EP20000810246 20000322

Also published as:

 US6624306 (B2)
 US2003065184 (A1)
 GB2361235 (A)
 FR2806720 (A1)
 ES2173046 (A1)

more >>

Abstract of DE10113209

2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(cycloalkenyl-, -phenylalkyl-, -dicycloalkylcyanomethyl-, -dimethylcyanomethyl-, -alkenyl- and substituted -alkyl- and -phenyl)-piperid-4-yl carboxylate, carbonate and carbamate ester and linear and cyclic urea compounds (IA) and corresponding 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-substituted-piperid-4-yl compounds (IB) are new. 2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-substituted-piperid-4-yl carboxylate, carbonate and carbamate ester and linear and cyclic urea compounds (IA) and corresponding 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-substituted-piperid-4-yl compounds (IB) of the given formulae are new, except 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)piperidin-4-yl benzoate: Y = -O-CO-R1, -C-CO-NH-R1, -N(R3)-CO-R1, N(R3)-CO-NH-R1 or -N(COR1)(COR2); and -O-X = O. The full definitions are given in the DEFINITIONS (Full Definitions) Field. Independent claims are also included for: (a) new N-oxyl compounds (II) corresponding to (IA) and (IB); (b) polymerizable compositions containing ethylenically unsaturated monomer(s) or oligomer(s) and either (I) or a combination of (II) and a free radical polymerization initiator; (c) production of a (co)oligomer, polymer or (block or random) copolymer from such compositions; (d) polymers and oligomers with bound starter group(s) -X and oxyamine group(s).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 13 209 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 D 211/94
C 07 D 401/04
C 07 D 405/04
C 08 F 2/46

⑲ Aktenzeichen: 101 13 209.3
⑳ Anmeldetag: 19. 3. 2001
㉑ Offenlegungstag: 27. 9. 2001

DE 101 13 209 A 1

③① Unionspriorität:
EP00810246. 9 22. 03. 2000 EP

⑦① Anmelder:
Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

⑦④ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:
Nesvadba, Peter, Marly, CH; Zink, Marie-Odile,
Steinbach, FR; Kramer, Andreas, Dürdingen, CH

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ 2,2,6,6 Diethyldimethyl-1-alkoxypiperidin-Verbindungen und deren entsprechende 1-Oxide

⑤① Die Erfindung betrifft ausgewählte 1-Alkoxy-2,2-diethyl-6,6-dimethylpiperidin- und 1-Alkoxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethylpiperidinderivate, die in der 4-Stellung mit einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom substituiert sind; eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und b) die Piperidinderivate. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zum Polymerisieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren und die Verwendung von 1-Alkoxy-2,2-diethyl-6,6-dimethylpiperidin- und 1-Alkoxy-2,6-diethyl-2,6-dimethylpiperidinderivaten, die in der 4-Stellung mit einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom substituiert sind, zur gesteuerten Polymerisation. Die Zwischenprodukt-N-Oxylderivate, eine Zusammensetzung der N-Oxylderivate mit ethylenisch ungesättigten Monomeren und ein freier radikalischer Starter sowie ein Verfahren für die Polymerisation sind ebenfalls Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

DE 101 13 209 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ausgewählte 1-Alkoxy-2,2-diethyl-6,6-dimethylpiperidin- und 1-Alkoxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethylpiperidinderivate, die in der 4-Stellung mit einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom substituiert sind; eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und b) die Piperidinderivate. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zum Polymerisieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren und die Verwendung von 1-Alkoxy-2,2-diethyl-6,6-dimethylpiperidin- und 1-Alkoxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethylpiperidinderivaten, die in der 4-Stellung mit einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom substituiert sind, zur gesteuerten Polymerisation. Die als Zwischenprodukt dienenden N-Oxylderivate, eine Zusammensetzung der N-Oxylderivate mit ethylenisch ungesättigten Monomeren und einem Radikalstarter sowie ein Verfahren zur Polymerisation sind ebenfalls Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen polymere Harzprodukte mit geringer Polydispersität bereit. Das Polymerisationsverfahren verläuft mit gutem Monomer-zu-Polymer-Umsatzwirkungsgrad. Insbesondere betrifft die Erfindung durch stabile freie Radikale vermittelte Polymerisationsverfahren, die Homopolymere, statistische Copolymere, Block-Copolymere, Multiblock-Copolymere, Pfropf-Copolymere und dergleichen bei erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten und erhöhten Monomer-zu-Polymer-Umsätzen bereitstellen.

US-A-4 581 429, Solomon et al., herausgegeben am 8. April 1986, offenbart ein radikalisches Polymerisationsverfahren, das das Wachstum von Polymerketten steuert, zur Herstellung kurzketziger oder oligomerer Homopolymere und Copolymere, einschließlich Block- und Pfropf-Copolymere. Das Verfahren wendet einen Starter der Formel (zum Teil) $R'R''N-O-X$ an, worin X eine freie Radikalart ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen haben im Allgemeinen geringe Umsatzraten. Speziell erwähnte Radikalgruppen $R'R''N-O\cdot$ sind von 1,1,3,3-Tetraethylisindolin, 1,1,3,3-Tetrapropylisindolin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin oder Di-t-butylamin abgeleitet. Jedoch erfüllen die vorgeschlagenen Verbindungen nicht alle Erfordernisse. Insbesondere verläuft die Polymerisation von Acrylaten nicht schnell genug und/oder der Monomer-zu-Polymer-Umsatz ist nicht so hoch wie gewünscht.

Unlängst wurden weitere Versuche zur Entwicklung neuer Polymerisationsregulatoren veröffentlicht. WO 98/4408 und WO 98/30601 offenbaren heterocyclische Verbindungen, die für gesteuerte Polymerisationsverfahren geeignet sind. WO 98/13392 offenbart offenkettige Alkoxyamine, die von NO-Gas oder von Nitrosoverbindungen abgeleitet sind.

GB 2335190 offenbart Polymerisationsregulatoren/Starter auf der Basis von 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin, worin die Alkylgruppen 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen und mindestens eine Gruppe sich von Methyl unterscheidet.

Es wurde nun gefunden, dass unter jenen, generisch in GB 2335190 offenbarten 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinen jene von besonderem Wert sind, die Derivate von 1-Alkoxy-2,2-diethyl-6,6-dimethylpiperidin und von 1-Alkoxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethylpiperidin darstellen und die in der 4-Stellung mit einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom substituiert sind, welches seinerseits weiterhin substituiert ist.

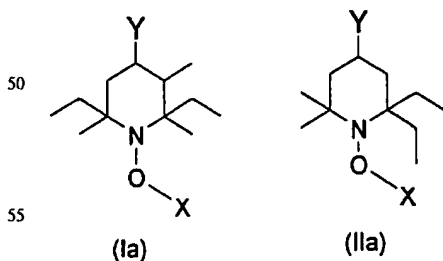
Die durch die zwei Diethylgruppen eingeführte sterische Hinderung führt zu einem optimierten Ausgleich bezüglich der Stabilität der Verbindungen, Anfangsaktivität und Steuerung der Polymerisation.

Das besondere Substitutionsmuster in 2- und 6-Stellung des Piperidinrings ermöglicht hohe Monomer-zu-Polymer-Umsätze in kurzen Zeiträumen und geringe Polydispersitäten, die im Allgemeinen unter 2 sind. Hohe Monomer-zu-Polymer-Umsätze werden auch mit Acrylaten, wie Ethyl- oder Butylacrylat, erreicht. Die zum Erreichen von hohem Umsatz in kurzen Zeiträumen notwendige Temperatur kann beispielsweise lediglich 120°C betragen.

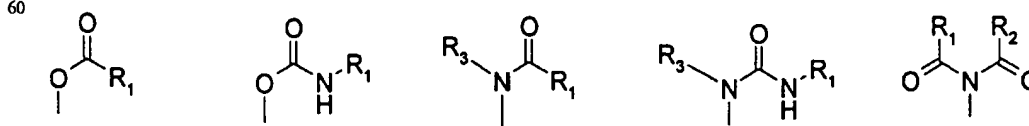
Die Verbindungen zeigen eine unveränderte startende/regulierende Aktivität, selbst nach einer Lagerung bei höheren beispielsweise in üblichen Stabilitätstests verwendeten Temperaturen.

Das Sauerstoff- oder Stickstoffatom in 4-Stellung des Piperidinrings ermöglicht eine Vielzahl von Substitutionen. Dies kann beispielsweise zum Einstellen sekundärer Eigenschaften, wie die Polarität der Verbindung, und folglich ihre Verträglichkeit mit dem Monomer-, Oligomer- und Polymergemisch und auch ihre Flüchtigkeit, verwendet werden.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung gemäß Formel Ia oder IIa



worin
Y einen Rest



darstellt;

R_1 Wasserstoff, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), -COO-Phenyl, -COO-Benzyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₁₈Alkyl, C₂-C₄Alkenyl, C₁-C₁₈Alkyl oder C₂-C₄Alkenyl, substituiert mit OH, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), C₂-C₁₈Alkyl, das durch ein oder

mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, unsubstituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl; oder mit C₁-C₄Alkyl, -COOH oder -COO-(C₁-C₄Alkyl) substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈Alkyl darstellt oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen Ring bilden, der eine ungesättigte Bindung aufweisen kann oder an einen Benzolring kondensiert ist;

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellt; und

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -(C₅-C₁₂)-3-Cycloalkenyl, -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄Alkyl)CR₂₀C(O)-phenyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-di(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl darstellt, mit der Maßgabe, dass Benzoesäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester ausgeschlossen ist.

C₁-C₁₈Alkyl kann linear oder verzweigt sein. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

Beispiele für C₂-C₁₈Alkyl, unterbrochen durch -O-, sind zum Beispiel 3-Oxapentan, 4-Oxaheptan, 3,6-Dioxaoctan, 4,7-Dioxadecan, 4,9-Dioxadodecan, 3,6,9-Trioxaundecan und 4,7,10-Trioxatridecan.

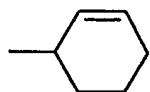
Alkyl, substituiert mit einer Gruppe -COOH, ist beispielsweise CH₂-COOH, CH₂-CH₂-COOH, (CH₂)₃-COOH oder CH₂-CHCOOH-CH₂-CH₃.

Beispiele für Alkoxy, das nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome enthält, sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy.

C₂-C₄Alkenyl ist beispielsweise Ethenyl, Propenyl oder Butenyl, vorzugsweise Ethenyl oder -C(CH₃)=CH₂.

Cyclohexyl, substituiert mit COOH, ist beispielsweise Cyclohexancarbonsäure. Phenyl, substituiert mit COOH, ist beispielsweise Benzoesäure. Phenyl, substituiert mit C₁-C₄Alkyl, ist beispielsweise Toluol oder Xylol.

Vorzugsweise ist X -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl,

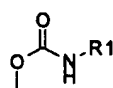


(3-Cyclohexenyl)

oder (CH₃)₂C-Phenyl.

Bevorzugter ist X CH₃CH-Phenyl.

Bevorzugte Verbindungen weisen die Formeln Ia oder IIa auf, worin Y einen Rest der Formel

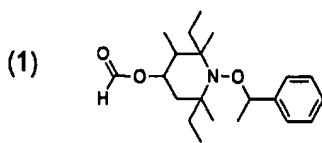


darstellt und R₁ die vorstehend definierte Bedeutung aufweist.

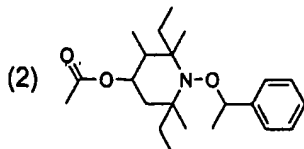
Besonders bevorzugt sind die nachstehenden einzelnen Verbindungen.

Verbindungen der Formel (Ia)

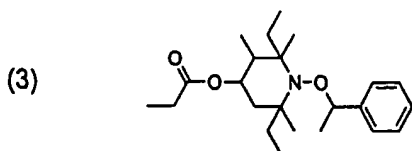
Ameisensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



Essigsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

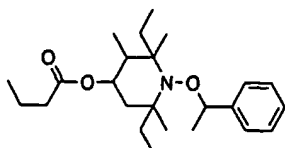


Propionsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



Buttersäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

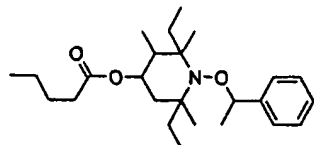
5 (4)



Pentansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

10

(5)

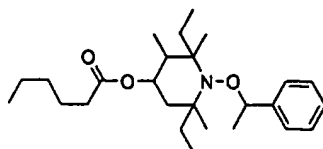


15

Hexansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

20

(6)

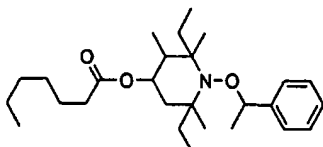


25

Heptansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

30

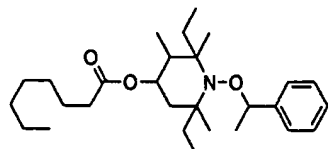
(7)



Octansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

35

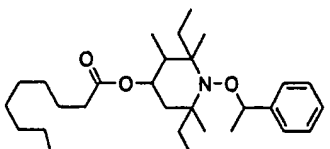
(8)



40

Nonansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

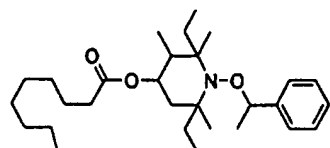
45 (9)



Decansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

50

(10)

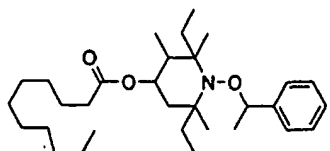


55

Undecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

60

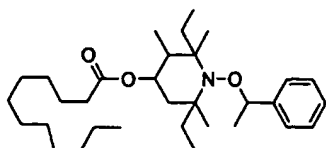
(11)



65

Dodecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

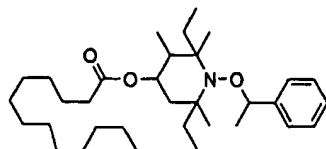
(12)



5

Tridecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

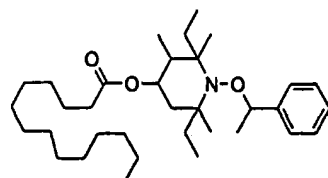
(13)



10

Tetradecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

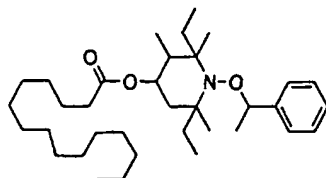
(14)



20

Pentadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

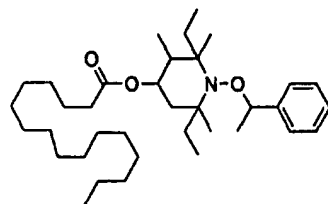
(15)



25

Hexadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

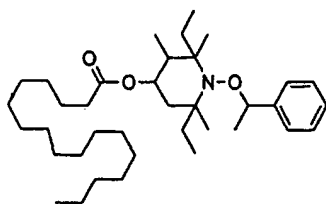
(16)



30

Heptadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

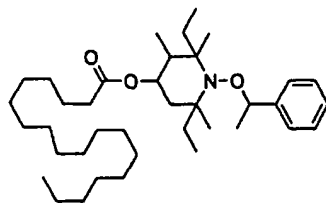
(17)



40

Octadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(18)



50

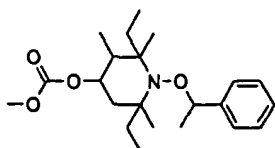
55

60

65

Kohlensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

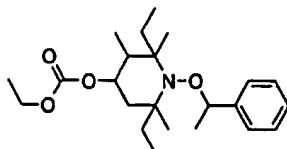
5 (19)



Kohlensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylesterethylester;

10

(20)

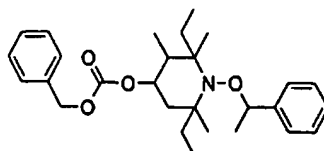


15

Kohlensäurebenzylester-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

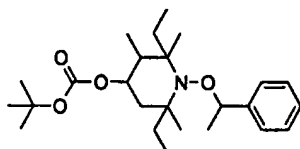
20

(21)



25 Kohlensäure-tert-butylester-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

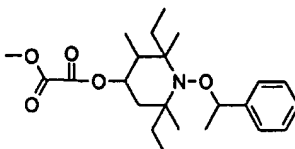
30 (22)



Oxalsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

35

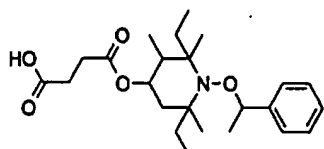
(23)



40

Bernsteinsäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

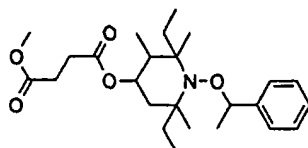
45 (24)



Bernsteinsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

50

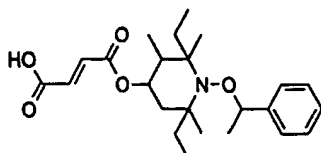
(25)



55

But-2-endisäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

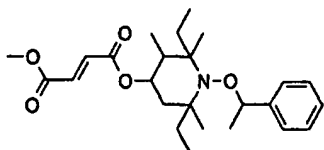
60 (26)



65

But-2-endisäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

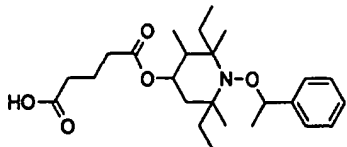
(27)



5

Pentandisäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

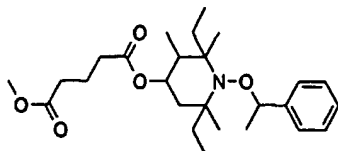
(28)



10

Pentandisäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

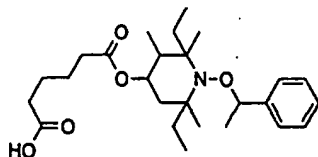
(29)



15

Hexandisäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

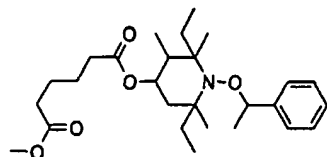
(30)



20

Hexandisäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

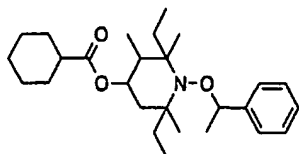
(31)



25

Cyclohexancarbonsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

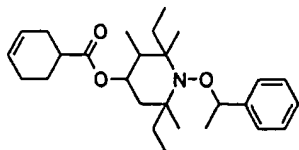
(32)



30

Cyclohex-3-encarbonsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

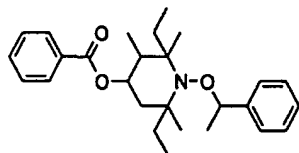
(33)



35

Benzoesäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(34)

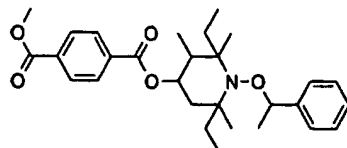


40

45

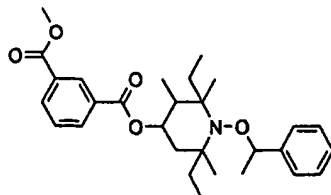
Terephthalsäure-1-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-4-methylester;

(35)



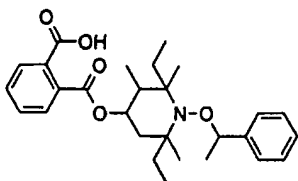
Isophthalsäure-1-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-3-methylester;

(36)



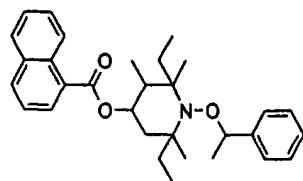
Phthalsäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

(37)



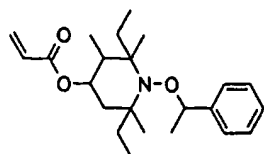
Naphthalin-1-carbonsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(38)



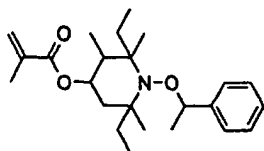
Acrylsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(39)



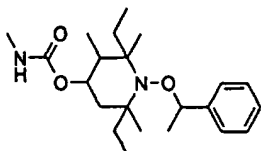
2-Methyl-acrylsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(40)



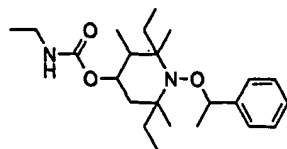
Methyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(41)

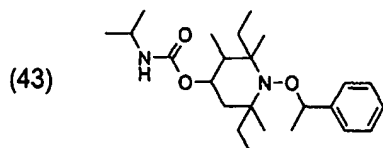


Ethyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(42)

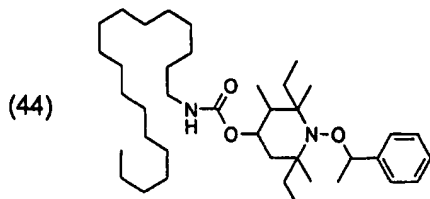


Isopropyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



5

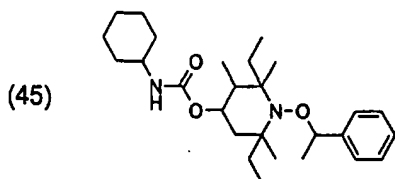
Octadecyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



10

15

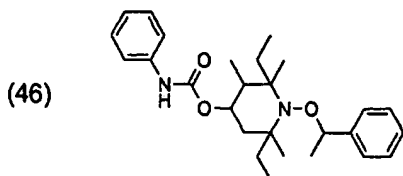
Cyclohexyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



20

25

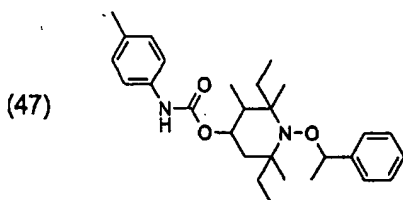
Phenyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



30

35

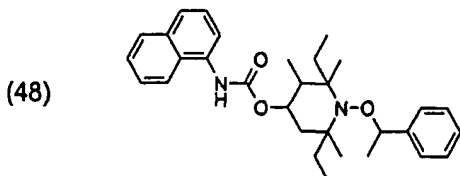
p-Tolyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



40

45

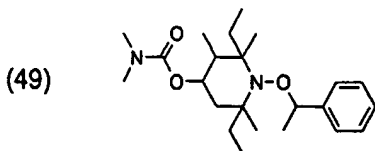
Naphthalin-1-yl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



50

55

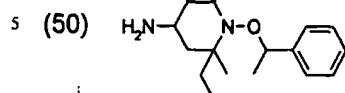
Dimethyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



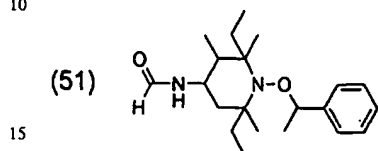
60

65

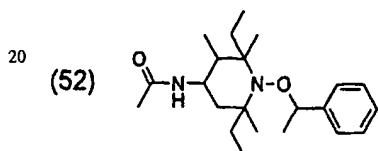
2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylamin;



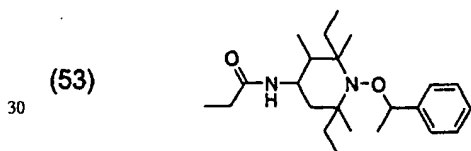
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-formamid;



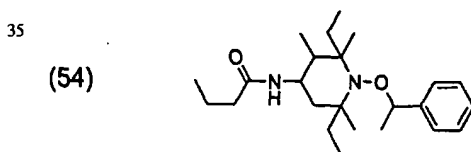
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;



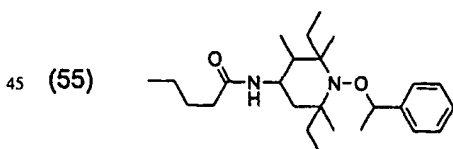
25 N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-propionamid;



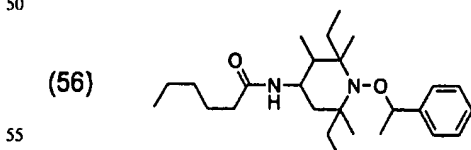
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-butyramid;



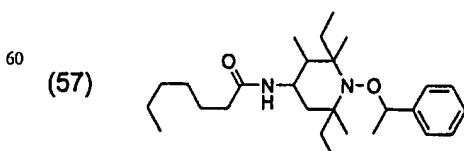
40 Pentansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;



50 Hexansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;



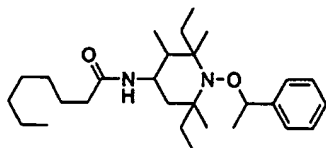
Heptansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;



65

Octansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

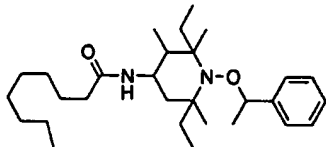
(58)



5

Nonansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

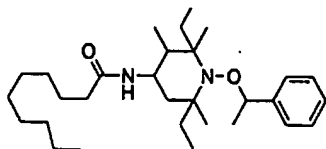
(59)



10

Decansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

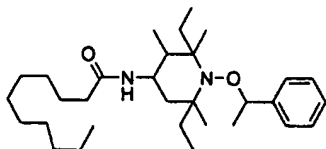
(60)



15

Undecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(61)

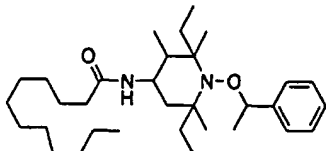


20

25

Dodecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(62)

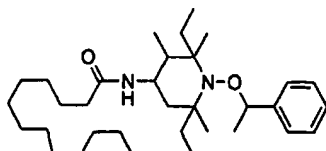


30

35

Tridecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(63)

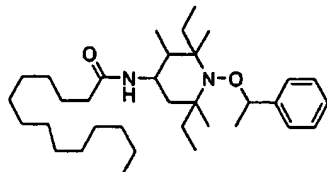


40

45

Tetradecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(64)

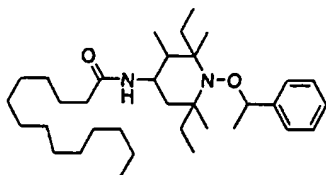


50

55

Pentadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(65)

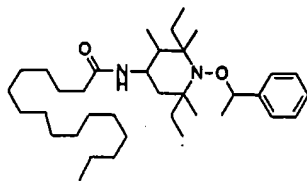


60

65

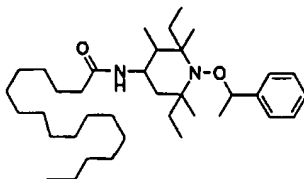
Hexadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

5 (66)



10 Heptadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

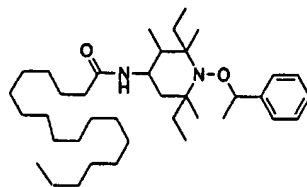
15 (67)



20 Octadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

20

(68)

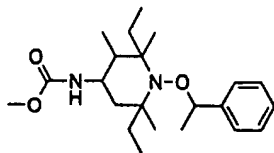


25

[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäuremethylester;

30

(69)

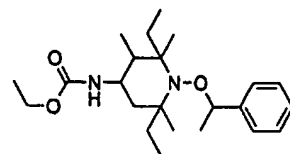


35

[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäureethylester;

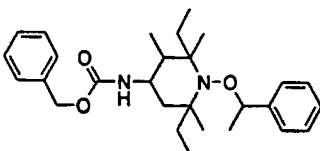
40

(70)



45 [2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäurebenzylester;

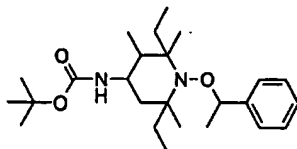
50 (71)



[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäure-tert-butylester;

55

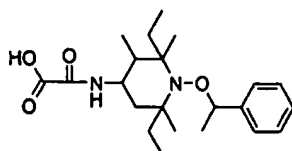
(72)



60

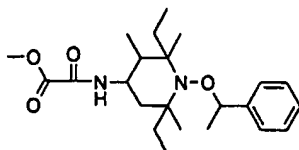
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäuremonoamid;

65 (73)



N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäureamidmethylester;

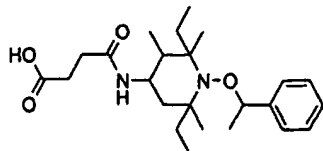
(74)



5

N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäuremonoamid;

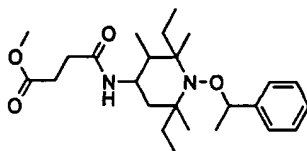
(75)



10

N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäureamidmethylester;

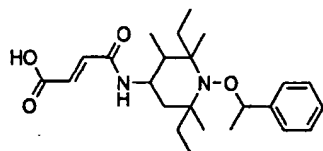
(76)



20

3-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbonyl]-acrylsäure;

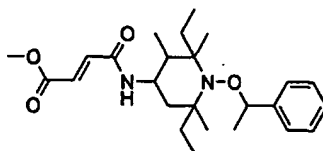
(77)



30

3-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbonyl]-acrylsäuremethylester;

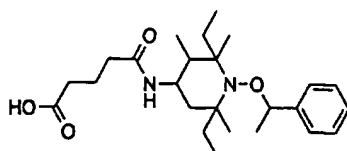
(78)



35

4-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbonyl]-buttersäure;

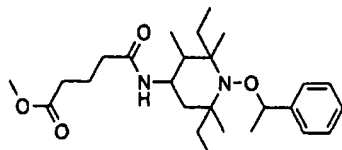
(79)



45

4-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbonyl]-buttersäuremethylester;

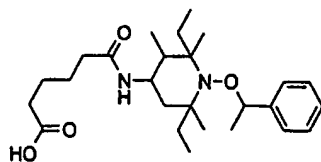
(80)



50

5-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbonyl]-pentansäure;

(81)

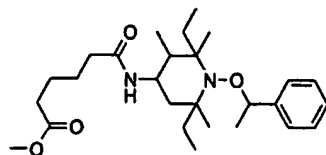


60

65

5-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pentansäuremethylester;

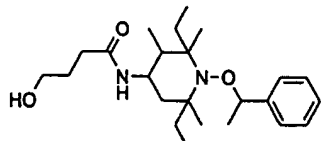
5 (82)



N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-4-hydroxy-butyramid;

10

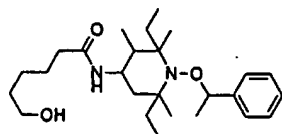
(83)



15

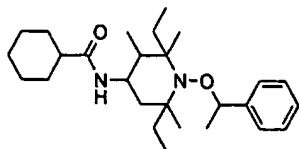
6-Hydroxy-hexansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

20 (84)



25 Cyclohexancarbonsäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

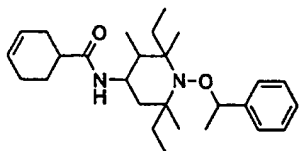
30 (85)



Cyclohex-3-encarbonsäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

35

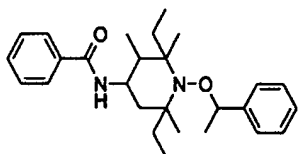
(86)



40

N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-benzamid;

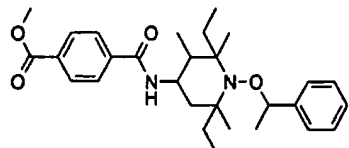
45 (87)



N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-terephthalsäureamidmethylester;

50

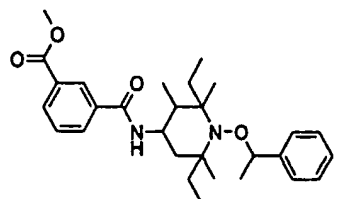
(88)



55

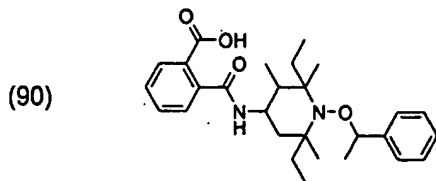
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isophthalsäureamidmethylester;

60 (89)



65

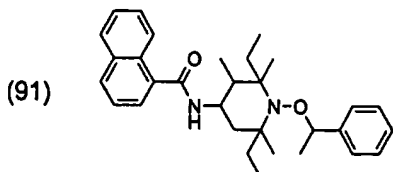
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-phthalsäuremonoamid;



5

Naphthalin-1-carbonsäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

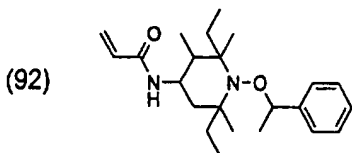
10



15

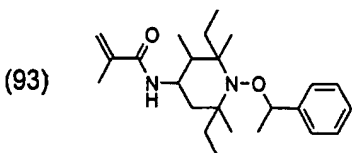
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acrylamid;

20



25

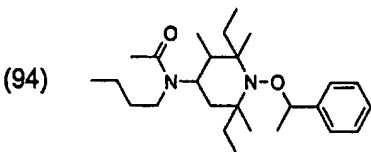
N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-2-methyl-acrylamid;



30

N-Butyl-N-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;

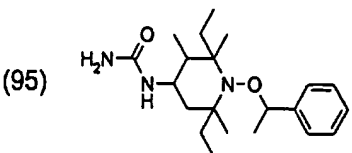
35



40

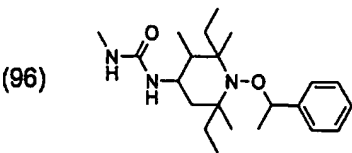
[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;

45



50

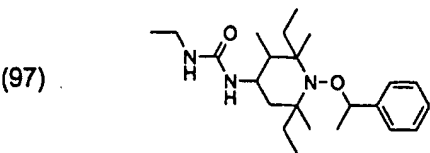
1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-methyl-harnstoff;



55

1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-ethyl-harnstoff;

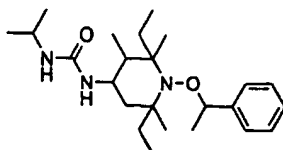
60



65

1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-isopropyl-harnstoff;

5 (98)

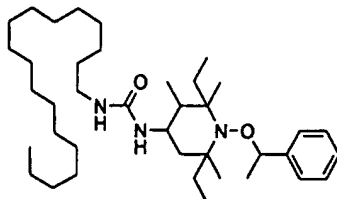


1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-octadecyl-harnstoff;

10

(99)

15

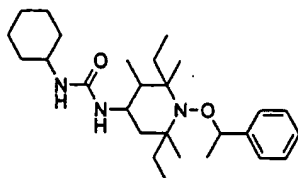


1-Cyclohexyl-3-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;

20

(100)

25

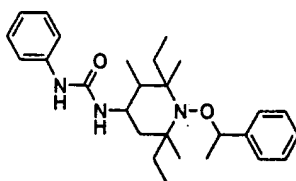


1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenyl-harnstoff;

30

(101)

35

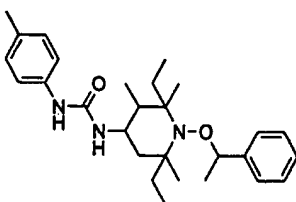


1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-p-tolyl-harnstoff;

40

(102)

45

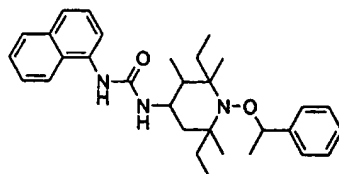


1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-naphthalin-1-yl-harnstoff;

50

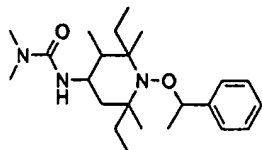
(103)

55



3-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,1-dimethyl-harnstoff;

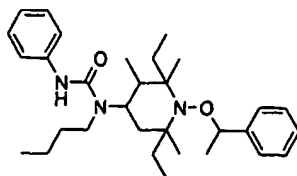
60 (104)



65

1-Butyl-1-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenyl-harnstoff;

(105)

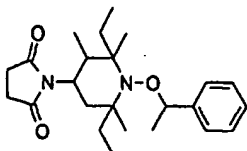


5

1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrolidin-2,5-dion;

10

(106)

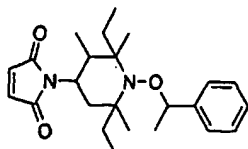


15

1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrol-2,5-dion;

20

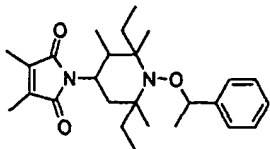
(107)



25

1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3,4-dimethyl-pyrrol-2,5-dion;

(108)

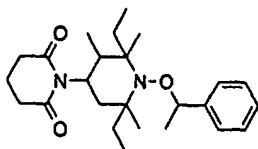


30

2',6'-Diethyl-2',3',6'-trimethyl-1'-(1-phenyl-ethoxy)-[1,4']bipiperidinyl-2,6-dion;

35

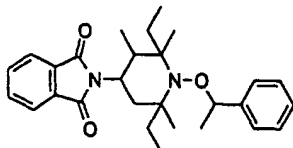
(109)



40

2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion;

(110)

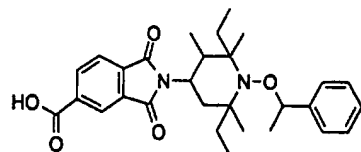


45

2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindol-5-carbonsäure

50

(111)

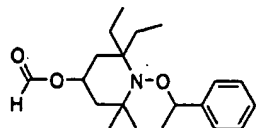


55

Ebenfalls bevorzugt sind die nachstehenden einzelnen Verbindungen der Formel (IIa).
Ameisensäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

60

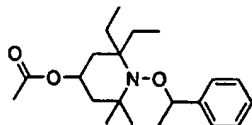
(1)



65

Essigsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

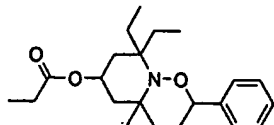
5 (2)



Propionsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

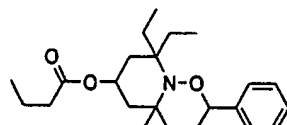
10

(3)



15 Buttersäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

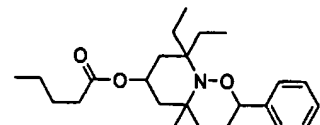
20 (4)



Pentansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

25

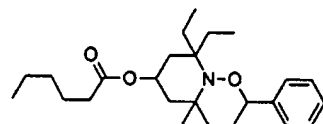
(5)



Hexansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

30

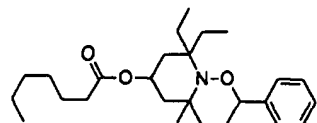
(6)



35

Heptansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

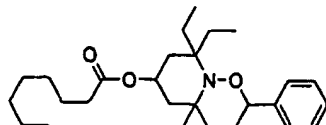
40 (7)



Octansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

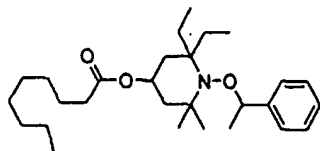
45

(8)



50 Nonansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

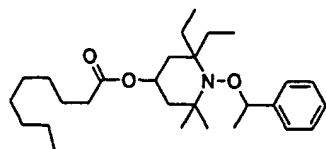
55 (9)



Decansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

60

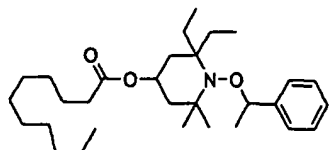
(10)



65

Undecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

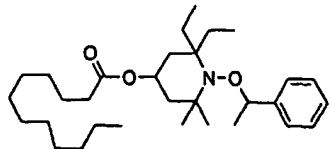
(11)



5

Dodecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

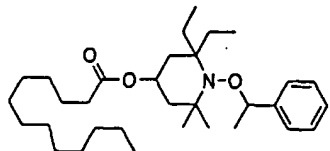
(12)



10

Tridecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

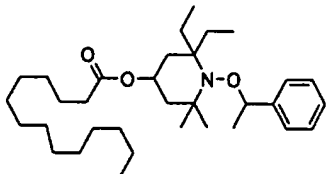
(13)



15

Tetradecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(14)

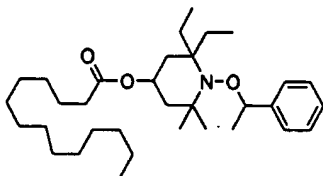


20

25

Pentadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(15)

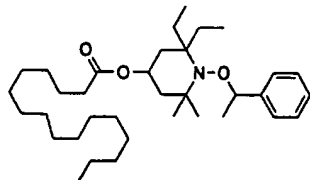


35

40

Hexadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(16)

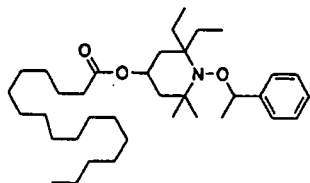


45

50

Heptadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(17)



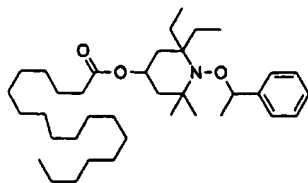
55

60

65

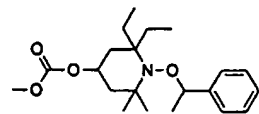
Octadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

5 (18)



10 Kohlensäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

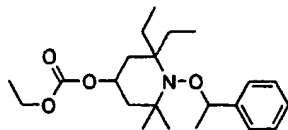
(19)



15

Kohlensäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-ethylester;

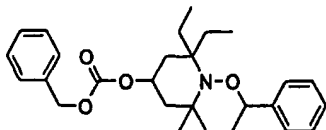
20 (20)



Kohlensäurebenzylester-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

25

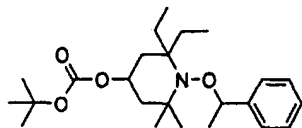
(21)



30

Kohlensäure-tert-butylester-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

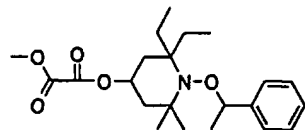
35 (22)



Oxalsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

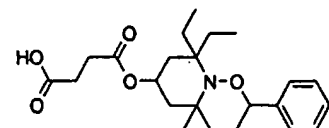
40

(23)



45 Bernsteinsäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

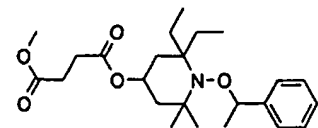
(24)



50

Bernsteinsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;

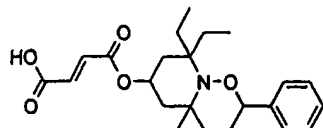
55 (25)



But-2-endisäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

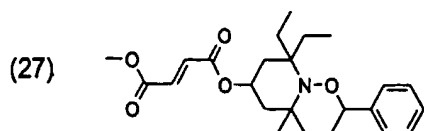
60

(26)



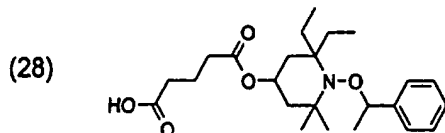
65

But-2-endisäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;



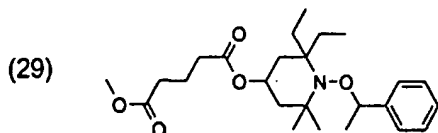
5

Pentandisäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;



10

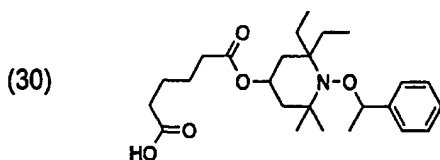
Pentandisäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;



15

20

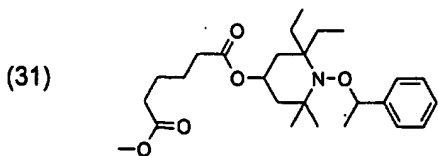
Hexandisäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;



25

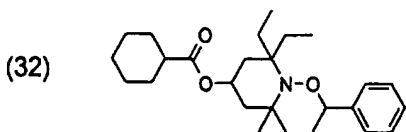
30

Hexandisäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;



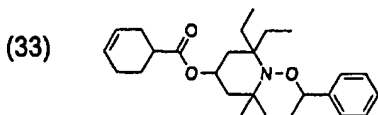
35

Cyclohexancarbonsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



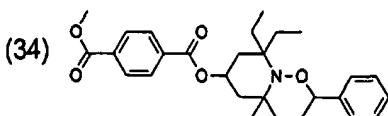
45

Cyclohex-3-encarbonsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;



50

Terephthalsäure-1-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-4-methylester;



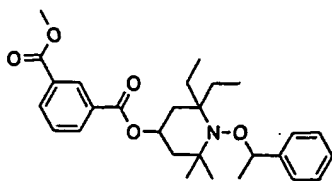
55

60

65

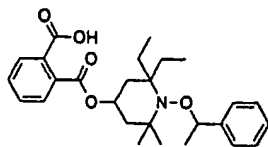
Isophthalsäure-1-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-3-methylester;

(35)



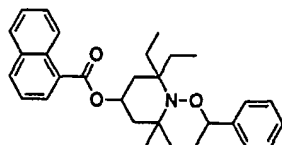
Phthalsäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;

(36)



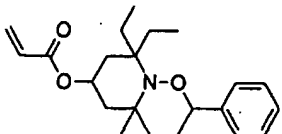
Naphthatin-1-carbonsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(37)



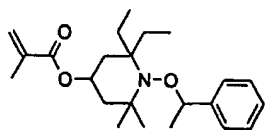
Acrylsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(38)



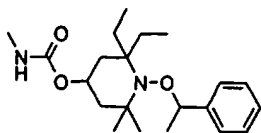
2-Methyl-acrylsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(39)



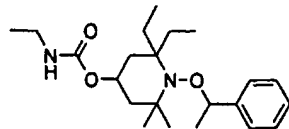
Methyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(40)



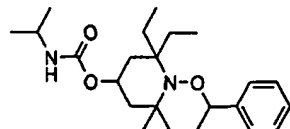
Ethyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(41)



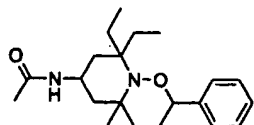
Isopropyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

(42)



N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;

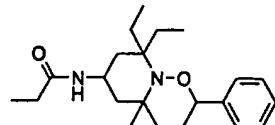
5 (51)



N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-propionamid;

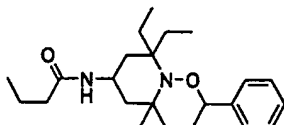
10

(52)



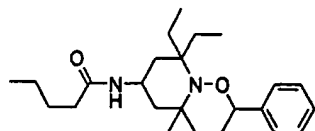
15 N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-butyramid;

20 (53)



Pentansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

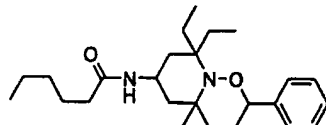
25 (54)



Hexansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

30

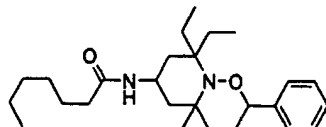
(55)



35

Heptansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

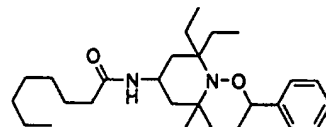
40 (56)



Octansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

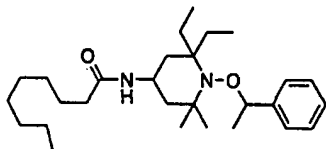
45

(57)



50 Nonansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

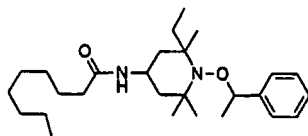
55 (58)



Decansäure-[2-ethyl-2,6,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

60

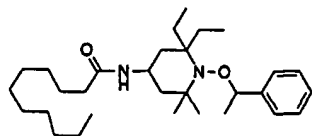
(59)



65

Undecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

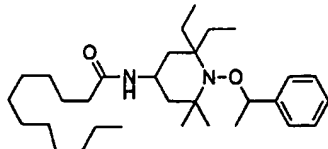
(60)



5

Dodecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

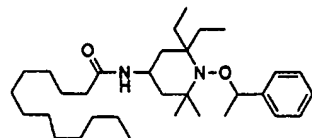
(61)



10

Tridecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

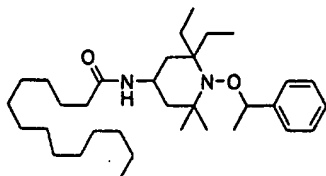
(62)



15

Tetradecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(63)

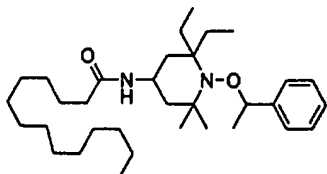


20

25

Pentadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(64)

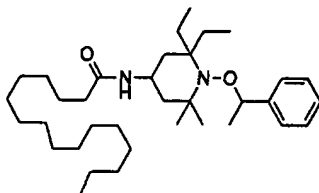


30

35

Hexadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(65)

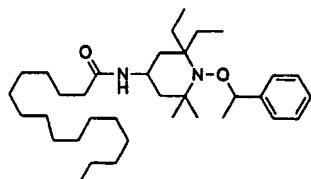


45

50

Heptadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

(66)



55

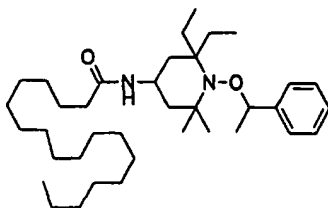
60

65

Octadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

5

(67)

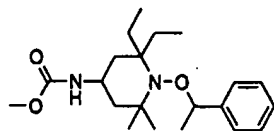


10

[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäuremethylester;

15

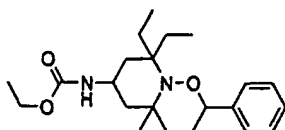
(68)



[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäureethylester;

20

(69)

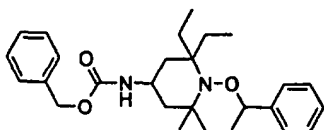


25

[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäurebenzylester;

30

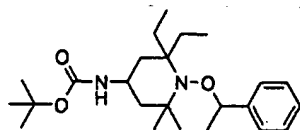
(70)



[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäure-tert-butylester;

35

(71)

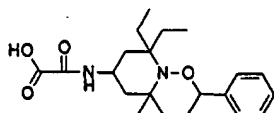


40

N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäuremonoamid;

45

(72)

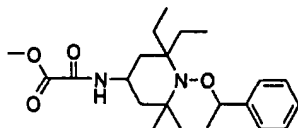


50

N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäureamidmethylester;

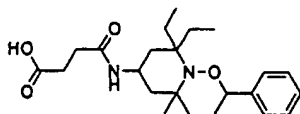
55

(73)



60

(74)

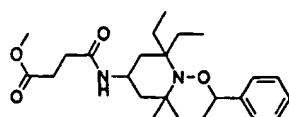


65

N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäureamidmethylester;

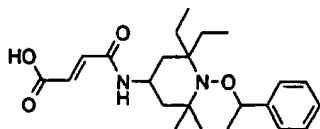
70

(75)



3-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbamoyl]-acrylsäure;

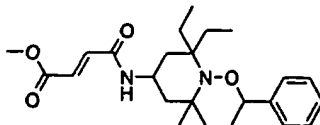
(76)



5

3-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbamoyl]-acrylsäuremethylester;

(77)

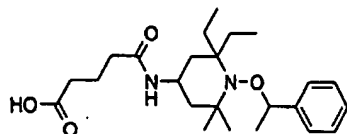


10

4-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbamoyl]-buttersäure;

15

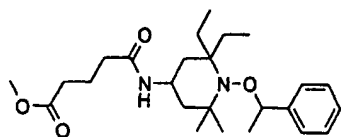
(78)



20

4-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbamoyl]-buttersäuremethylester;

(79)

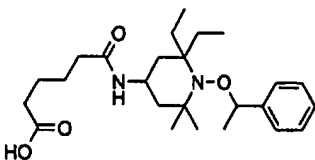


25

5-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbamoyl]-pentansäure;

30

(80)

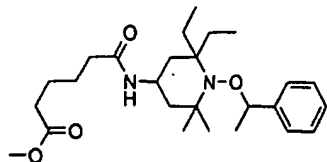


35

5-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylcarbamoyl]-pentansäuremethylester;

40

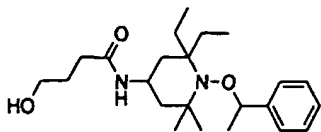
(81)



45

N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-4-hydroxy-butyramid;

(82)

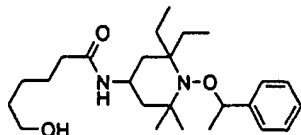


50

6-Hydroxy-hexansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

55

(83)

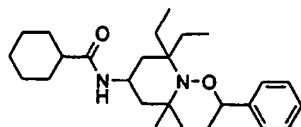


60

65

Cyclohexancarbonsäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

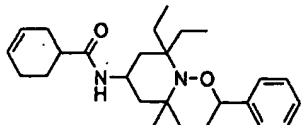
5 (84)



Cyclohex-3-encarbonsäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

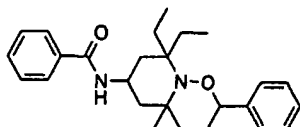
10

(85)



15 N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-benzamid;

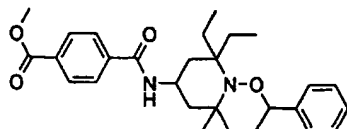
20 (86)



N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-terephthalsäureamidmethylester;

25

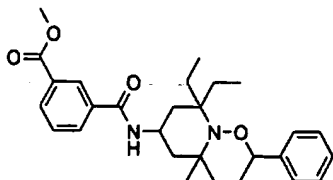
(87)



N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isophthalsäureamidmethylester;

30

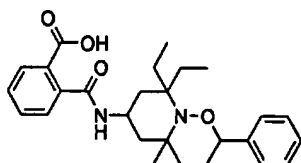
35 (88)



N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-phthalsäuremonoamid;

40

(89)

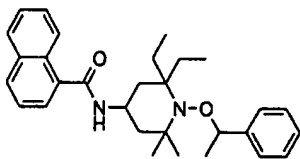


45

Naphthalin-1-carbonsäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

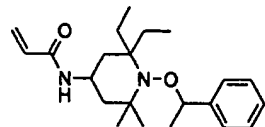
50

(90)



55 N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acrylamid;

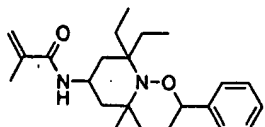
60 (91)



N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-2-methyl-acrylamid;

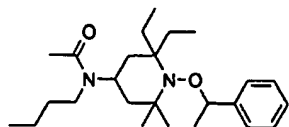
65

(92)



N-Butyl-N-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;

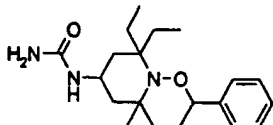
(93)



5

[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;

(94)

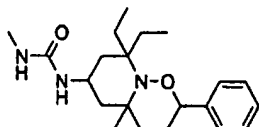


10

1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-methylharnstoff;

15

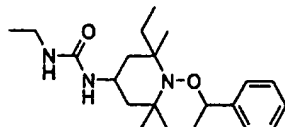
(95)



20

1-Ethyl-3-[2-ethyl-2,6,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;

(96)

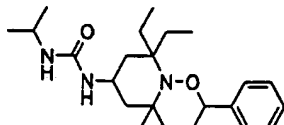


25

1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-isopropyl-harnstoff;

30

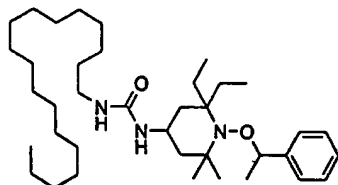
(97)



35

1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-octadecyl-harnstoff;

(98)

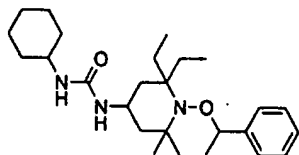


40

1-Cyclohexyl-3-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;

45

(99)

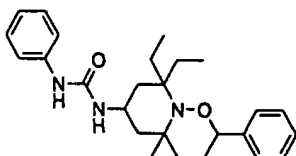


50

1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenyl-harnstoff;

55

(100)

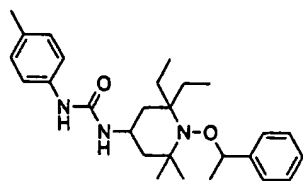


60

65

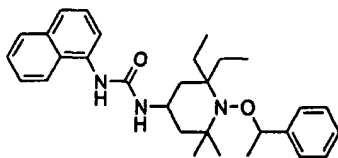
1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-p-tolyl-harnstoff;

5 (101)



10 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-naphthalin-1-yl-harnstoff;

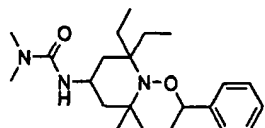
15 (102)



3-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,1-dimethyl-harnstoff;

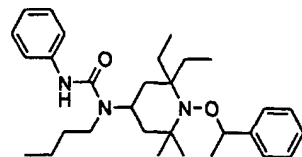
20

(103)



25 1-Butyl-1-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenyl-harnstoff;

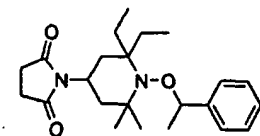
30 (104)



1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrolidin-2,5-dion;

35

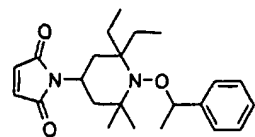
(105)



40

1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrol-2,5-dion;

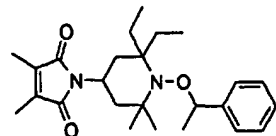
45 (106)



1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3,4-dimethyl-pyrrol-2,5-dion;

50

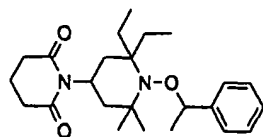
(107)



55

2',2'-Diethyl-6',6'-dimethyl-1'-(1-phenyl-ethoxy)-[1,4']bipiperidiny-2,6-dion;

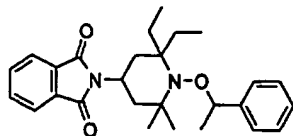
60 (108)



65

2-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion;

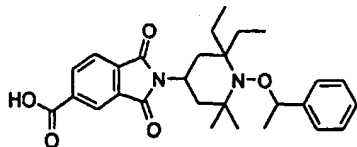
(109)



5

2-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindol-5-carbonsäure.

(110)



10

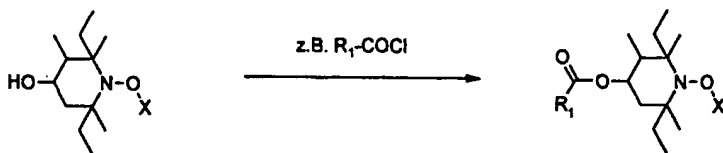
15

Die Verbindungen der Formeln Ia und IIa können gemäß Standardverfahren hergestellt werden.

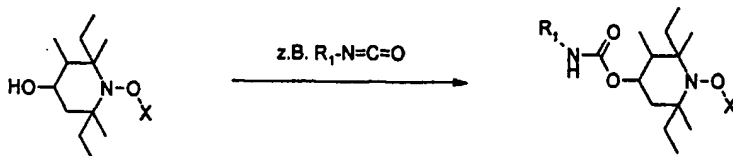
Die 4-OH-Zwischenprodukte werden wie in GB 2335190 beschrieben hergestellt.

Wenn Y -C(O)-R₁ oder C(O)-NH-R₁ darstellt, werden die 4-OH-Zwischenprodukte mit den gewünschten Carbonsäurederivaten oder Isocyanaten gemäß dem nachstehend ausgewiesenen allgemeinen Schema umgesetzt:

20



25



30

35

Die bevorzugtesten sind die nachstehenden Verbindungen.

- (1) Ameisensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (2) Essigsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (3) Propionsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (4) Buttersäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (5) Pentansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (6) Hexansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (7) Heptansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (8) Octansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (9) Nonansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (10) Decansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (11) Undecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (12) Dodecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (13) Tridecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (14) Tetradecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (15) Pentadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (16) Hexadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (17) Heptadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (18) Octadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (19) Ameisensäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (20) Essigsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (21) Propionsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (22) Buttersäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (23) Pentansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (24) Hexansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (25) Heptansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (26) Octansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (27) Nonansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (28) Decansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (29) Undecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (30) Dodecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
- (31) Tridecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

40

45

50

55

60

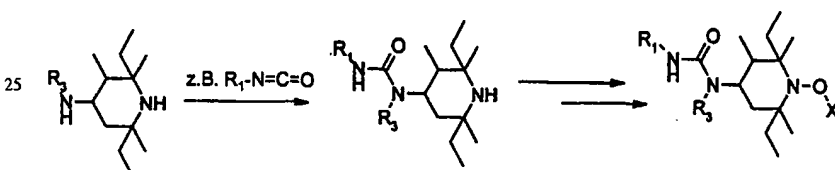
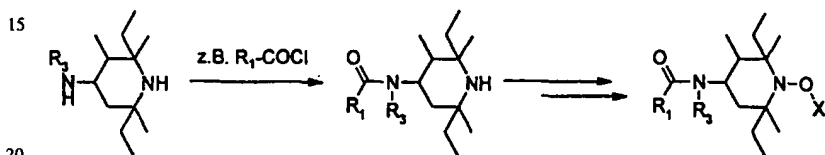
65

- (32) Tetradekansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (33) Pentadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (34) Hexadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (35) Heptadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (36) Octadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester.

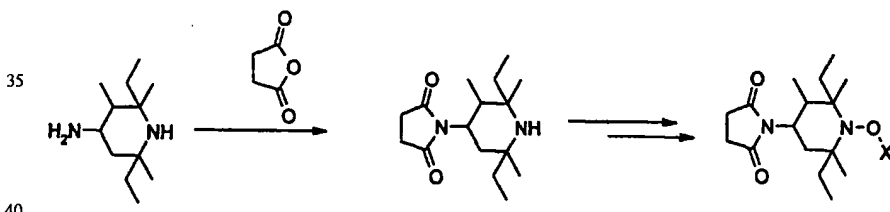
Die 4-Amino-1-oxyl-Zwischenprodukte werden beispielsweise durch reduktive Aminierung der entsprechenden 4-Oxoverbindung, die ihrerseits wie in GB 2335190 beschrieben hergestellt wird, hergestellt.

- Wenn Y $-NR_3-C(O)-R_1$ oder $-NR_3-C(O)-NHR_1$ darstellt, werden die 4-Amino- oder 4-Alkylaminoverbindungen mit Carbonsäurederivaten (Carbonsäurechlorid, -anhydrid oder -ester) oder Isocyanaten umgesetzt. Es ist auch möglich, von den entsprechenden Piperidinverbindungen auszugehen und die Zwischenprodukte zu den entsprechenden N-Oxiden zu oxidieren. Dies wird beispielsweise in US 4 191 683 beschrieben. Die Nitroxide werden dann in die entsprechenden Alkoxyamine, wie in GB 2335190 beschrieben, überführt.

Dies ist schematisch nachstehend angeführt:

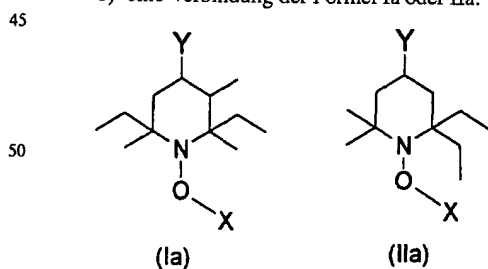


- 30 Wenn Y $R_1-C(O)-N-C(O)-R_2$ darstellt, erfolgt die Herstellung gemäß US 4 191 683, ausgehend von den entsprechenden 4-(Alkyl)aminopiperidinverbindungen.

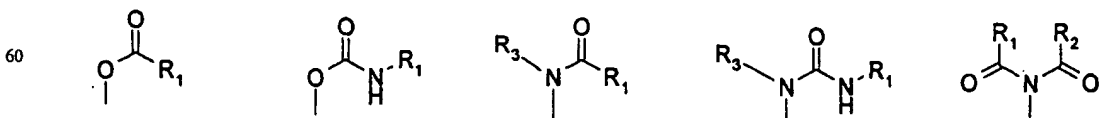


Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
 b) eine Verbindung der Formel Ia oder IIa:



55 worin
 Y einen Rest



darstellt;

- 65 R_1 Wasserstoff, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4\text{Alkyl})$, $-COO\text{-Phenyl}$, $-COO\text{-Benzyl}$, $C_1-C_8\text{Alkoxy}$, $C_1-C_{18}\text{Alkyl}$, $C_2-C_4\text{Alkenyl}$, $C_1-C_{18}\text{Alkyl}$ oder $C_2-C_4\text{Alkenyl}$, substituiert mit OH , $-COOH$, $-COO(C_1-C_4\text{Alkyl})$, $C_2-C_{18}\text{Alkyl}$, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, unsubstituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl; oder mit $C_1-C_4\text{Alkyl}$, $-COOH$ oder $-COO(C_1-C_4\text{Alkyl})$ substituiertes Cyclopentyl, Cy-

clohexyl, Cyclohexenyl oder Naphthyl darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈Alkyl darstellt oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen Ring bilden, der eine ungesättigte Bindung aufweisen kann oder an einen Benzolring kondensiert ist;

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellt; und

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -(C₅-C₁₂)-3-Cycloalkenyl, -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄Alkyl)CR₂₀-C(O)-phenyl, (C₁-C₄Alkyl)CR₂₀C(O)-(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-di(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀C(O)-NH(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl darstellt, mit der Maßgabe, dass Benzoesäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester ausgeschlossen ist.

Die Definitionen für die Substituenten und bevorzugten Formeln wurden bereits angegeben. Diese gelten auch für die Zusammensetzung, einschließlich der Bevorzugungen.

Im Allgemeinen wird das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, 1-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden und Vinylidenhalogeniden.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α-C₅-C₁₈Alken, Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, worin R_a Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl darstellt, R_b NH₂, O⁻(Me⁺), Glycidyl, unsubstituiertes C₁-C₁₈Alkoxy, C₂-C₁₀₀Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₁₈Alkylamino, Di(C₁-C₁₈alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₁₈alkyl)amino, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻ darstellt;

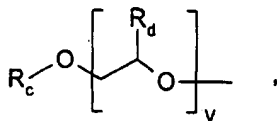
An⁻ ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;

Me ein einwertiges Metallatom oder Ammonium darstellt;

Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt,

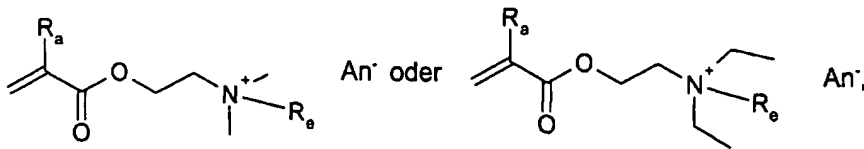
bedeuten.

Beispiele für R_a als C₂-C₁₀₀Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom, weisen die Formel auf



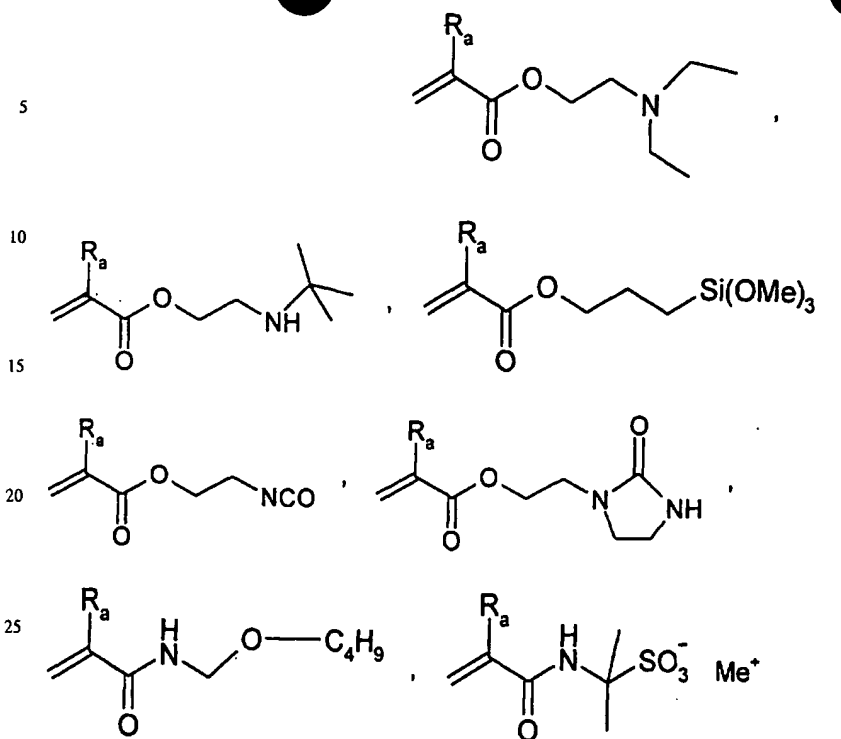
worin R_c C₁-C₂₅Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit C₁-C₁₈Alkyl, darstellt, R_d Wasserstoff oder Methyl darstellt und v eine Zahl von 1 bis 50 ist. Diese Monomere sind beispielsweise von nichtionischen Tensiden durch Acylierung der entsprechenden alkoxylierten Alkohole oder Phenole abgeleitet. Die wiederkehrenden Einheiten können von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen der Beiden abgeleitet sein.

Weitere Beispiele für geeignete Acrylat- oder Methacrylatmonomere werden nachstehend angegeben.

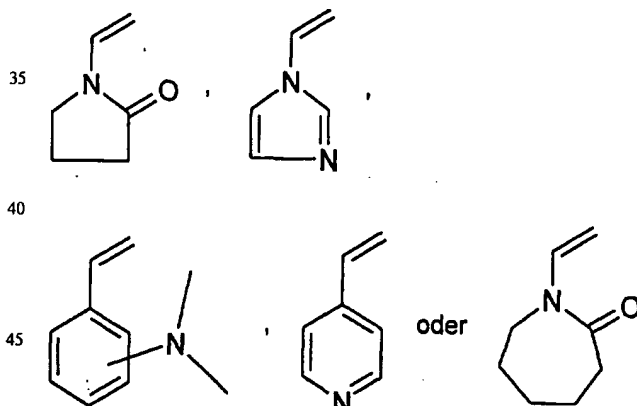


worin An⁻ und R_a die vorstehend definierte Bedeutung aufweisen und R_e Methyl oder Benzyl ist. An⁻ ist vorzugsweise Cl⁻, Br⁻ oder O₃S-CH₃.

Weitere Acrylatmonomere sind



Beispiele für geeignete Monomere, die von Acrylaten verschieden sind, sind



Vorzugsweise ist R_a Wasserstoff oder Methyl, R_b ist NH_2 , Glycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C_1 - C_4 Alkoxy, unsubstituiertes C_1 - C_4 Alkylamino, $Di(C_1$ - C_4 alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C_1 - C_4 Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes $Di(C_1$ - C_4 alkyl)amino; und Z ist Sauerstoff.

Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Glycidylacrylate, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid oder Dimethylaminopropyl-methacrylamid.

Vorzugsweise liegt die Starterverbindung in einer Menge von 0,01 Mol-% bis 30 Mol-%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 Mol-% bis 20 Mol-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 Mol-% bis 10 Mol-%, bezogen auf das Monomer oder Monomergemisch, vor.

Wenn Monomergemische verwendet werden, wird Mol-% auf das mittlere Molekulargewicht des Gemisches berechnet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomere/Oligomere in Gegenwart einer Starterverbindung der Formel Ia oder IIa unter Reaktionsbedingungen, die die Spaltung der Bindung O-C bewirken können, unter Bildung von zwei freien Radikalen, wobei das Radikal $\cdot X$ die Polymerisation starten kann, umfasst.

Vorzugsweise erfolgt die Spaltung der O-C-Bindung durch Ultraschallbehandlung, Erhitzen oder Aussetzen elektro-

magnetischer Strahlung im Bereich von γ bis Mikrowellen.

Bevorzugter erfolgt die Spaltung der Bindung O-C durch Erhitzen und findet bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C statt.

Das Verfahren kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser ausgeführt werden. Zusätzliche Colösungsmittel oder Tenside, wie Glycole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, können vorliegen. Andere geeignete Colösungsmittel werden nachstehend beschrieben.

Bevorzugte Verfahren wenden möglichst wenig Lösungsmittel an. In dem Reaktionsgemisch werden bevorzugt mehr als 30 Gewichtsprozent Monomer und Starter, besonders bevorzugt mehr als 50% und vor allem mehr als 80% verwendet.

Wenn organische Lösungsmittel verwendet werden, sind geeignete Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln im Allgemeinen reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether), oder Gemische davon.

Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem in Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel ergänzt werden, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in einer homogenen Einzelphase verbleibt. Jedes in Wasser lösliche oder mit Wasser mischbare Colösungsmittel kann verwendet werden, solange das wässrige Lösungsmittelmedium wirksam ein Lösungsmittelsystem bereitstellen kann, das die Ausfällung oder Phasentrennung der Reaktanten oder Polymerprodukte verhindert, bis die Polymerisationsreaktionen schließlich beendet sind. Beispielhafte Colösungsmittel, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, wie Butylcarbitol oder Cellosolv, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten davon und Gemischen davon, ausgewählt werden. Spezielle Beispiele schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Dipropylenglycol, Tetrahydrofuran und andere in Wasser lösliche oder mit Wasser mischbare Materialien und Gemische davon ein. Wenn Gemische von Wasser und in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeiten als wässriges Reaktionsmedium ausgewählt werden, liegt das Wasser-zu-Colösungsmittel-Verhältnis im Allgemeinen im Bereich von etwa 100 : 0 bis etwa 10 : 90.

Das Verfahren ist besonders für die Herstellung von Blockcopolymeren verwendbar.

Blockcopolymere sind beispielsweise Blockcopolymere von Polystyrol und Polyacrylat (beispielsweise Poly(styrol-Coacrylat) oder Poly(styrol-Coacrylat-Costyrol)). Sie sind als Klebstoffe oder als Verträglichkeitsvermittler für Polymergemische oder als Polymerzähungsmittel verwendbar. Poly(methylmethacrylat-Coacrylat) diblockcopolymere oder Poly(methylacrylat-Coacrylat-Comethacrylat) triblockcopolymere sind als Dispergiermittel für Beschichtungssysteme, als Beschichtungsadditive (beispielsweise rheologische Mittel, Verträglichkeitsvermittler, reaktive Verdünnungsmittel) oder als Harzkomponente in Beschichtungen (beispielsweise Anstrichstoffe mit hohem Feststoffgehalt) Blockcopolymere von Styrol, (Meth-)acrylate und/oder Acrylnitril für Kunststoffe, Elastomere und Klebstoffe verwendbar.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymere, worin die Blöcke zwischen polaren Monomeren und unpolaren Monomeren alternieren, in vielen Anwendungen als amphiphile Tenside oder Dispergiermittel zur Herstellung von sehr gleichförmigen Polymergemischen verwendbar.

Die erfindungsgemäßen (Co)polymere können ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 400 000 g/Mol, vorzugsweise 2000 bis 250 000 g/Mol und bevorzugter 2000 bis 200 000 g/Mol aufweisen. Wenn in der Masse hergestellt, kann das zahlenmittlere Molekulargewicht bis zu 500 000 (bei den gleichen Minimalgewichten, wie vorstehend erwähnt) betragen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht kann durch Größenausschluss-Chromatographie (SEC), Gelpermeations-Chromatographie (GPC), Matrix-unterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS) oder, falls der Starter eine Gruppe trägt, die leicht von dem/den Monomer(en) unterschieden werden kann, durch NMR-Spektroskopie oder andere übliche Verfahren bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere oder Copolymere haben vorzugsweise eine Polydispersität von 1,0 bis 2, bevorzugter 1,1 bis 1,9 und am meisten bevorzugt 1,1 bis 1,8.

Somit umfasst die vorliegende Erfindung auch die Synthese neuer Block-, Multi-Block-, Stern-, Gradienten-, statistischer hypervernetzter und dendritischer Copolymere sowie Pfropf- oder Copolymere.

Die durch die vorliegende Erfindung hergestellten Polymere sind für die folgenden Anwendungen verwendbar: Klebstoffe, Waschmittel, Dispersantien, Emulgatoren, Tenside, Entschäumer, Anhaftungsförderer, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Gleitmittel, Rheologiemodifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Vernetzer, Papierbehandlung, Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Anstrichstoffe, Beschichtungen, Photographie, Druckfarbenmaterialien, Bildmaterialien, Superabsorptionsmittel, Kosmetika, Haarprodukte, Konservierungsmittel, biozide Materialien oder Modifizierungsmittel für Asphalt, Leder, Textilien, Keramik und Holz.

Weil die vorliegende Polymerisation eine "Lebend(living)" polymerisation ist, kann sie praktisch nach Belieben begonnen und beendet werden. Weiterhin behält das Polymerprodukt die funktionelle Alkoxyaminygruppe, die eine Fortsetzung der Polymerisation in einer Livingpolymerisation ermöglicht, bei. Ist somit in einer Ausführungsform der Erfindung das erste Monomer in dem Startpolymerisationsschritt einmal verbraucht, dann kann ein zweites Monomer zugegeben werden, um einen zweiten Block an der wachsenden Polymerkette in einem zweiten Polymerisationsschritt zu bilden. Deshalb ist es möglich, zusätzliche Polymerisationen mit dem/den gleichen oder verschiedenen Monomer(en) auszuführen, um Multi-Blockcopolymere herzustellen.

Da dies eine radikalische Polymerisation ist, können außerdem Blöcke in im Wesentlichen beliebiger Reihenfolge hergestellt werden. Man ist nicht unbedingt auf die Herstellung von Blockcopolymeren beschränkt, wo die aufeinanderfolgenden Polymerisationsschritte von dem am wenigsten stabilisierten Polymerzwischenprodukt zu dem am besten stabil-

lisierten Polymerzwischenprodukt, wie im Fall der ionischen Polymerisation, verlaufen müssen. Somit ist es möglich, ein Multi-Blockcopolymer herzustellen, worin zuerst ein Polyacrylnitril oder ein Poly(meth)acrylatblock hergestellt wird, dann daran ein Styrol- oder Butadienblock gebunden wird, usw.

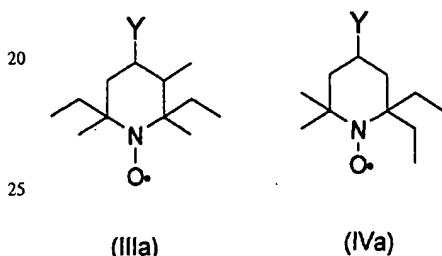
Weiterhin gibt es keine Bindungsgruppe, die das Verbinden verschiedener Blöcke des vorliegenden Blockcopolymers erfordert. Man kann zur Bildung aufeinanderfolgender Blöcke einfach nacheinander Monomere addieren.

Eine Vielzahl von speziell aufgebauten Polymeren und Copolymeren sind durch die vorliegende Erfindung zugänglich, wie Stern- und Pfropf-(Co)polymere, wie unter anderem von C. J. Hawker in Angew. Chemie, 1995, 107, Seiten 1623-1627, beschrieben, Dendrimere, wie von K. Matyaszewski et al. in Macromolecules 1996, Band 29, Nr. 12, Seiten 4167-4171 beschrieben, Pfropf-(Co)polymere, wie von C. J. Hawker et al. in Macromol. Chem. Phys. 198, 155-166 (1997) beschrieben, statistische Copolymere, wie von C. J. Hawker in Macromolecules 1996, 29, 2686-2688 beschrieben, oder Diblock- und Triblockcopolymere, wie von N. A. Listigovers in Macromolecules 1996, 29, 8992-8993 beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer oder Oligomer, an das mindestens eine Startergruppe -X und mindestens eine Oxyamino-Gruppe der Formel Ia oder IIa gebunden ist.

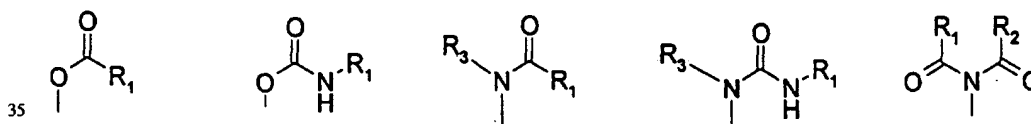
Die Verbindungen der Formel Ia und IIa können aus den entsprechenden Nitroxiden hergestellt werden, die Zwischenprodukte für die Verbindungen der Formel Ia und IIa sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem Nitroxide der Formel IIIa und IVa



worin

Y einen Rest



darstellt;

R₁ Wasserstoff, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), -COO-Phenyl, -COO-Benzyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₁₈Alkyl, C₂-C₄Alkenyl, C₁-C₁₈Alkyl oder C₂-C₄Alkenyl, substituiert mit OH, -COOH, -COO(C₁-C₄)Alkyl, C₂-C₁₈Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, unsubstituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl; oder mit C₁-C₄Alkyl, -COOH oder -COO-(C₁-C₄Alkyl) substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈Alkyl darstellt oder R₁ und R₂, zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen Ring bilden, der eine ungesättigte Bindung aufweisen kann oder an einen Benzolring kondensiert ist;

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellt; mit der Maßgabe, dass 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxyl, 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxyl, 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxyl und 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxyl ausgeschlossen sind.

Definitionen für die Substituenten sowie deren Bevorzugungen wurden bereits angegeben. Sie gelten ebenfalls für die Verbindungen der Formel IIIa und IVa.

Besonders bevorzugt sind die jeweiligen vorstehend angegebenen Verbindungen gemäß Formeln Ia und IIa, für die die entsprechenden N-Oxide Vorstufen darstellen, die deshalb ebenfalls von besonderem Interesse sind.

Die Verbindungen der Formel IIIa und IVa sind besonders für gesteuerte Polymerisationsreaktionen in Kombination mit einer Quelle für freie Radikale verwendbar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
- b) eine Verbindung der Formel IIa oder IVa und
- c) eine Quelle für freie Radikale, die die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten können.

Die Herstellung von C-zentrierten Radikalen wird unter anderem in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E 19a, Seiten 60-147, beschrieben. Diese Verfahren können in allgemeiner Analogie angewendet werden.

Die Radikalquelle kann eine Bis-azo-Bindung, ein Peroxid oder ein Hydroperoxid sein.

Vorzugsweise ist die Radikalquelle 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methyl-butyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramid), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid] oder 2,2'-Azobis[2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxyme-

thyl)-2-hydroxyethyl]propionamid}.

Bevorzugte Peroxide und Hydroperoxide sind Acetylcyclohexansulphonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylpermeodecanoat, t-Butylpermeodecanoat, t-Butylperpivalat, t-Amylperpivalat, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Di-
bernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Bis-(4-chlorbenzoyl)peroxid, t-
Butylperisobutyrat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis(t-butylperoxy)3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclo-
hexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperisononoat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dibenzoat, t-Butylperessigsäure,
t-Amylperbenzoat, t-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid,
2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amyloperoxid, α,α' -Bis(t-butylpe-
roxyisopropyl)benzol, 3,5-Bis(t-butylperoxy)3,5-dimethyl-1,2-dioxolan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-t-
butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononan, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Diiso-
propylbenzolmono- α -hydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid.

Diese Verbindungen sind kommerziell erhältlich.

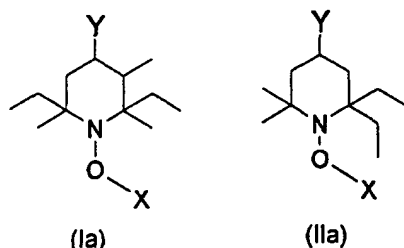
Wenn mehr als eine Radikalquelle verwendet wird, ist ein Gemisch von Substitutionsmustern erhältlich.

Die Radikalquelle liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Mol-% bis 30 Mol-%, bevorzugter in einer Menge von
0,1 Mol-% bis 20 Mol-% und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,5 Mol-% bis 10 Mol%, bezogen auf das Mo-
nomer oder Monomergemisch, vor.

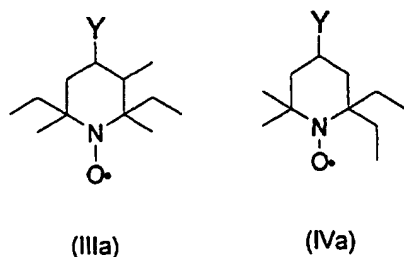
Das Molverhältnis der Radikalquelle zu der Verbindung der Formeln II kann 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis
5 : 1 und bevorzugter 1 : 2 bis 2 : 1 sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines
Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von
mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer/Oligomer, das Unterziehen der vorstehend genannten Zusam-
mensetzung Wärme oder aktinischer Strahlung umfasst.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung einer Verbindung der Formeln Ia oder IIa



für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren und die Verwendung einer Verbindung der Formeln
IIIa oder IVa



zusammen mit einer freien Radikalquelle zur Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers.

Definitionen und Bevorzungen für die verschiedenen Substituenten wurden bereits bezüglich der Starterverbindun-
gen erwähnt. Diese gelten auch für andere Gegenstände der Erfindung, einschließlich der Bevorzungen und der jewei-
ligen Verbindungen.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel A1

Essigsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester

(Formel Ia, Verbindung 2)

Zu einer Lösung von 6,36 g (2 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ol (hergestellt wie
in GB 2335190, Beispiel 7 beschrieben, Verbindung 102) und 2,02 g (2 mMol) Triethylamin in 50 ml Toluol werden
1,57 g (2 mMol) Acetylchlorid bei 0–5°C gegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 20°C gerührt. Das Re-
aktionsgemisch wird dann einige Male mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und
nach Entfernen des Lösungsmittels werden 6,9 g (96%) Essigsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-pi-
peridin-4-ylester als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

berechnet für $C_{22}H_{35}NO_3$:

C 73,0%; H 9,76%; N 3,87%.

5 Gefunden:

C 72,87%; H 9,64%; N 3,85%.

Beispiel A2

10 Acrylsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester

(Formel Ia, Verbindung 39)

15 In Analogie zu Beispiel 1 wurden 6,36 g (2 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ol mit 1,81 g (2 mMol) Acryloylchlorid und 2,02 g (2 mMol) Triethylamin in Toluol umgesetzt, unter Gewinnung von 6,5 g (87%) Acrylsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester als gelbliche Flüssigkeit.

Elementaranalyse

20 berechnet für $C_{23}H_{35}NO_3$:

C 73,95%; H 9,44%; N 3,75%.

Gefunden:

C 74,43%; H 9,44%; N 3,91%.

Beispiel A3

25 Dodecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester

(Formel Ia, Verbindung 12)

30 In Analogie zu Beispiel 1 wurden 6,36 g (2 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ol mit 4,38 g (2 mMol) Lauroylchlorid und 2,02 g (2 mMol) Triethylamin in Toluol umgesetzt, unter Gewinnung von 9,4 g (94%) Dodecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester als gelbliche Flüssigkeit.

35 Elementaranalyse

berechnet für $C_{32}H_{55}NO_3$:

C 76,59%; H 11,05%; N 2,79%.

Gefunden:

40 C 76,17%; H 11,75%; N 2,69%.

Beispiel A4

45 Dodecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester

(Formel IIa, Verbindung 12)

50 In Analogie zu Beispiel 1 wurden 6,1 g (2 mMol) 2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ol (hergestellt wie in GB 2335190, Verbindung 110, beschrieben) mit 4,38 g (2 mMol) Lauroylchlorid und 2,02 g (2 mMol) Triethylamin in Toluol umgesetzt, um 8,9 g (91%) Dodecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester als gelbliche Flüssigkeit zu ergeben.

Elementaranalyse

55 berechnet für $C_{31}H_{53}NO_3$:

C 76,33%; H 10,95%; N 2,87%.

Gefunden:

C 75,57%; H 10,92%; N 2,90%.

Beispiel A5

60 N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-benzamid

(Formel Ia, Verbindung 87)

65 A) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-benzamid

Zu einer Lösung von 30,2 g (0,1 Mol) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl]-benzamid (hergestellt gemäß

US 4 191 683) in 100 ml Essigsäureethylester werden tropfenweise, unter Eiskühlung, 38,6 g (0,2 Mol) 40%ige Peressigsäure in Essigsäure zugegeben. Das Gemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird mit Wasser gewaschen, dann mit 5%iger NaOH-Lösung und erneut mit Wasser, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum konzentriert. 31,2 g (98%) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-benzamid werden als amorpher Feststoff erhalten.

B) In einen Photoreaktor werden 150 ml Ethylbenzol, 6,35 g (0,02 Mol) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-benzamid und 12,7 g (0,087 Mol) t-Butylperoxid gegeben. Die rote Lösung wird mit Stickstoff gespült und anschließend mit einer Quecksilberlampe unter Stickstoffatmosphäre bei 20–25°C (Pyrexglas) bestrahlt. Nach 8 Stunden ist die Lösung farblos. Das Reaktionsgemisch wird unter Vakuum konzentriert. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan-Essigsäureethylester (9 : 1) gereinigt und aus Hexan-Toluol kristallisiert. 2,53 g (30%) eines farblosen Feststoffs werden erhalten, Fp. 112–147°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8,0–7,13 (m, 10 ArH), 6,0–5,85 (m, NH), 4,8–4,65 (m, 1H), 4,65–4,40 (m, 1 H), 2,40–0,5 (m, 25H).

Beispiel A6

1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-ethyl-harnstoff

(Formel Ia, Verbindung 97)

A) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-3-ethyl-harnstoff

Zu einer Lösung von 19,8 g (0,1 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-ylamin (hergestellt gemäß US 4 191 683) in 30 ml Toluol werden tropfenweise 7,1 g (0,1 Mol) Ethylisocyanat gegeben. Das Gemisch wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Vakuum konzentriert. Der Rückstand wird in 60 ml Essigsäureethylester gelöst und Peressigsäure 40%ig wird langsam unter Eiskühlung zugesetzt. Das Gemisch wird weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird mit Wasser, dann mit 5%iger NaOH-Lösung und erneut mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum konzentriert. 25,65 g (90%) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-3-ethyl-harnstoff werden als harzartiges Material erhalten.

B) 1,08 g (0,038 Mol) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-3-ethyl-harnstoff werden in Analogie zu Beispiel 5 mit Ethylbenzol und Di-t butylperoxid umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel Hexan-Essigsäureethylester (3 : 2) werden 0,7 g (47%) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-ethyl-harnstoff als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,4–5,2 (m, 5H), 4,8–4,6 (m, 1H), 4,5–3,9 (m, 3H), 3,3–3,1 (m, 2H), 2,3–0,4 (m, 18H).

Beispiel A7

2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion

(Formel Ia, Verbindung 110)

A) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-isoindol-1,3-dion

Zu einer Lösung von 16,4 g (0,05 Mol) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion (hergestellt gemäß US 4 191 683) in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol werden 20,6 g (0,1 Mol) 40%ige Peressigsäure in Essigsäure tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben. Das Gemisch wird 66 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird mit Wasser, dann mit 5%iger NaOH-Lösung und erneut mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum konzentriert. 16,28 g (95%) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-isoindol-1,3-dion werden als amorpher Feststoff erhalten.

B) 1,54 g (0,0044 Mol) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl-4-yl]-isoindol-1,3-dion werden in Analogie zu Beispiel 5 mit Ethylbenzol und Di-t butylperoxid umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Hexan-Essigsäureethylester (14 : 1) werden 1,63 g (84%) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion als farbloser amorpher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,8–7,1 (m, 9H), 4,9–4,5 (m, 1H), 3,3–0,5 (m, 26H).

B) Polymerisationen unter Verwendung von Verbindungen der Formeln Ia oder IIa Starter/Regulatoren

Allgemeine Anmerkungen

Lösungsmittel und Monomere werden kurz vor der Verwendung über einer Vigreux-Kolonne unter Argonatmosphäre oder unter Vakuum destilliert.

Um Sauerstoff zu entfernen, werden alle Polymerisations-Reaktionsgemische vor der Polymerisation mit Argon gespült und unter Vakuum evakuiert durch Anwenden eines Gefrier-Auftau-Zyklus. Die Reaktionsgemische werden dann unter Argonatmosphäre polymerisiert.

Am Beginn der Polymerisationsreaktion werden alle Ausgangsmaterialien homogen gelöst. Der Umsatz wird durch Entfernen nicht umgesetzter Monomere aus dem Polymer bei 80°C und 0,002 Torr für 30 Minuten, Wiegen des verbleibenden Polymers und Subtrahieren des Gewichts des Starters bestimmt.

Wird unter Verwendung von RHEOS 4000 von FLUX INSTRUMENTS durchgeführt. Tetrahydrofuran (THF) wird als Lösungsmittel verwendet und wird mit 1 ml/min gepumpt. Zwei Chromatographiesäulen werden in Reihe geschaltet:
 5 Typ PLgel 5 μ m mixed-C von POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, GB. Die Messungen werden bei 40°C durchgeführt. Die Säulen werden mit Polystyrolen mit niedriger Polydispersität mit Mn von 200 bis 2 000 000 Dalton geeicht. Die Detektion wird unter Verwendung von einem RI-Detektor ERC-7515A von ERCATECH AG bei 30°C ausgeführt.

Beispiel B1

10

Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von 1,5 Mol-% Verbindung 2 der Formel Ia (Beispiel A1) bei 145°C

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetprüher, werden 338 mg (0,94 mMol) Verbindung 2 und 8 g (62,4 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und die Polymerisation wird innerhalb 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 70°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 6,64 g (83%) des Startermonomers haben reagiert. Eine klare, farblose Flüssigkeit wird erhalten.
 Mn = 6700, Mw = 8700, PD = 1,3

20

Beispiel B2

Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von 1,5 Mol-% Verbindung 2 von Formel Ia (Beispiel A1) bei 130°C

25

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetprüher, werden 338 mg (0,94 mMol) Verbindung 2 und 8 g (62,4 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene klare Lösung wird unter Argon auf 130°C erhitzt und die Polymerisation wird innerhalb 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 70°C gekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 4,16 g (52%) des Startermonomers haben reagiert. Eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.
 Mn = 4300, Mw = 5200, PD = 1,2

30

Beispiel B3

35 Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von 1,2 Mol-% Verbindung 2 von Formel Ia (Beispiel A1) bei 145°C

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetprüher, werden 338 mg (0,94 mMol) Verbindung 2 und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird innerhalb 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 70°C gekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 8 g (80%) des Startermonomers haben reagiert. Eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.
 Mn = 8500, Mw = 11000, PD = 1,3

40

45

Beispiel B4

Copolymerisation von Poly(n-butylacrylat) mit N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA)

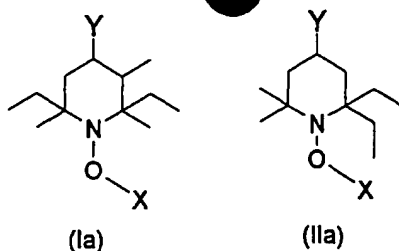
In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetprüher, werden 6 g Poly(n-butylacrylate) von Beispiel B3 und 6 g (42 mMol) N,N-Dimethylaminoethylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und die Polymerisation wird innerhalb 3,5 Stunden ausgeführt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 2,4 g (40%) des Startermonomers haben reagiert. Eine klare, orange viskose Flüssigkeit wird erhalten.
 Zusammensetzung (NMR): 65 Gewichts-% Butylacrylat/35 Gewichts-% N,N-Dimethylaminoethylacrylat
 55 Mn = 13000, Mw = 22150, PD = 1,7

Patentansprüche

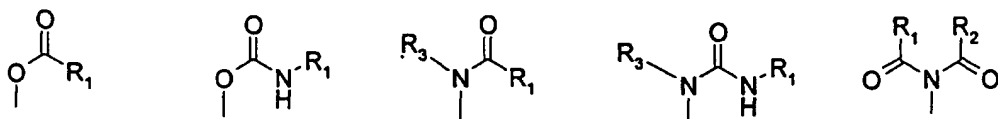
1. Verbindung der Formel Ia oder IIa

60

65



worin
Y einen Rest



darstellt;

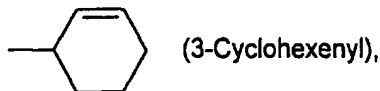
R₁ Wasserstoff, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), -COO-Phenyl, -COO-Benzyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₄Alkenyl, C₁-C₁₈Alkyl oder C₂-C₄Alkenyl, substituiert mit OH, -COOH, -COO(C₁-C₄)Alkyl, C₂-C₁₈Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, unsubstituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl; oder mit C₁-C₄Alkyl, -COOH oder -COO-(C₁-C₄Alkyl) substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈Alkyl darstellt oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen Ring bilden, der eine ungesättigte Bindung aufweisen kann oder an einen Benzolring kondensiert ist;

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellt; und

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -(C₅-C₁₂)-3-Cycloalkenyl, -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄Alkyl)CR₂₀-C(O)-phenyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-di(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl darstellt, mit der Maßgabe, dass Benzoesäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester ausgeschlossen ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin X



-CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl oder (CH₃)₂C-Phenyl darstellt.

3. Verbindung nach Anspruch 2, worin X CH₃CH-Phenyl darstellt.

4. Verbindung der Formeln Ia oder IIa, worin Y einen Rest der Formel



darstellt und R₁ und R₂ die in Anspruch 1 definierte Bedeutung aufweisen.

5. Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- (1) Ameisensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (2) Essigsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (3) Propionsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (4) Buttersäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (5) Pentansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (6) Hexansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (7) Heptansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (8) Octansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (9) Nonansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (10) Decansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (11) Undecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (12) Dodecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (13) Tridecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (14) Tetradecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (15) Pentadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (16) Hexadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (17) Heptadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (18) Octadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;

- (19) Kohlensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester-methylester;
- (20) Kohlensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-esterethylester;
- (21) Kohlensäurebenzylester-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (22) Kohlensäure-tert-butylester-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- 5 (23) Oxalsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-estermethylester;
- (24) Bernsteinsäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
- (25) Bernsteinsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-estermethylester;
- (26) But-2-endisäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
- (27) But-2-endisäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-estermethylester;
- 10 (28) Pentandisäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
- (29) Pentandisäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-estermethylester;
- (30) Hexandisäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
- (31) Hexandisäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-estermethylester;
- (32) Cyclohexancarbonsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- 15 (33) Cyclohex-3-encarbonsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (34) Benzoessäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (35) Terephthalsäure-1-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-4-methylester;
- (36) Isophthalsäure-1-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]ester-3-methylester;
- (37) Phthalsäuremono-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]ester;
- 20 (38) Naphthalin-1-carbonsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (39) Acrylsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (40) 2-Methylacrylsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (41) Methyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (42) Ethyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- 25 (43) Isopropyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (44) Octadecyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (45) Cyclohexyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (46) Phenyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (47) p-Tolyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- 30 (48) Naphthalin-1-yl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (49) Dimethyl-carbaminsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl-ester;
- (50) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylamin;
- (51) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-formamid;
- (52) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;
- 35 (53) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-propionamid;
- (54) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-butyramid;
- (55) Pentansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (56) Hexansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (57) Heptansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- 40 (58) Octansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (59) Nonansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (60) Decansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (61) Undecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (62) Dodecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- 45 (63) Tridecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (64) Tetradecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (65) Pentadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (66) Hexadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (67) Heptadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- 50 (68) Octadecansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (69) [2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäuremethylester;
- (70) [2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäureethylester;
- (71) [2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäurebenzylester;
- (72) [2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäure-tert-butylester;
- 55 (73) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäuremonoamid; (74) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäureamidmethylester;
- (75) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäuremonoamid;
- (76) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäureamidmethylester;
- (77) 3-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-acrylsäure;
- 60 (78) 3-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-acrylsäuremethylester;
- (79) 4-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-buttersäure;
- (80) 4-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-buttersäuremethylester;
- (81) 5-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-pentansäure;
- (82) 5-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-pentansäuremethylester;
- 65 (83) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-4-hydroxy-butylamid;
- (84) 6-Hydroxy-hexansäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (85) Cyclohexancarbonsäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
- (86) Cyclohex-3-encarbonsäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;

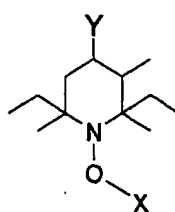
- (87) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-benzamid;
 (88) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-terephthalsäureamidmethylester;
 (89) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isophthalsäureamidmethylester;
 (90) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-phthalsäuremonoamid;
 (91) Naphthalin-1-carbonsäure-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid; 5
 (92) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acrylamid;
 (93) N-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-2-methyl-acrylamid;
 (94) N-Butyl-N-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;
 (95) [2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;
 (96) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-methylharnstoff; 10
 (97) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-ethylharnstoff;
 (98) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-isopropylharnstoff;
 (99) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-octadecylharnstoff;
 (100) 1-Cyclohexyl-3-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;
 (101) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenylharnstoff; 15
 (102) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-p-tolylharnstoff;
 (103) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-naphthalin-1-yl-harnstoff;
 (104) 3-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,1-dimethylharnstoff;
 (105) 1-Butyl-1-[2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenylharnstoff;
 (106) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrolidin-2,5-dion; 20
 (107) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrol-2,5-dion;
 (108) 1-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3,4-dimethyl-pyrrol-2,5-dion;
 (109) 2',6'-Diethyl-2',3',6'-trimethyl-1'-(1-phenyl-ethoxy)-[1,4']bipiperidiny-2,6-dion;
 (110) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion;
 (111) 2-[2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindol-5 25
 -carbonsäure.
6. Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- (1) Ameisensäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (2) Essigsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (3) Propionsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester; 30
 (4) Buttersäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (5) Pentansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (6) Hexansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (7) Heptansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (8) Octansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester; 35
 (9) Nonansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (10) Decansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (11) Undecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (12) Dodecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (13) Tridecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester; 40
 (14) Tetradecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (15) Pentadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (16) Hexadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (17) Heptadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (18) Octadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester; 45
 (19) Kohlsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylestermethylester;
 (20) Kohlsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-ethylester;
 (21) Kohlsäurebenzylester-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (22) Kohlsäure-tert-butylester-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (23) Oxalsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester; 50
 (24) Bernsteinsäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
 (25) Bernsteinsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylestermethylester;
 (26) But-2-endisäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
 (27) But-2-endisäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;
 (28) Pentandisäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester; 55
 (29) Pentandisäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;
 (30) Hexandisäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
 (31) Hexandisäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester-methylester;
 (32) Cyclohexancarbonsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (33) Cyclohex-3-encarbonsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester; 60
 (34) Terephthalsäure-1-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-4-methylester;
 (35) Isophthalsäure-1-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester-3-methylester;
 (36) Phthalsäuremono-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-ester;
 (37) Naphthalin-1-carbonsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (38) Acrylsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester; 65
 (39) 2-Methyl-acrylsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (40) Methyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (41) Ethyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;

- (42) Isopropyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (43) Octadecyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (44) Cyclohexyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (45) Phenyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 5 (46) p-Tolyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (47) Naphthalin-1-yl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (48) Dimethyl-carbaminsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 (49) 2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylamin;
 (50) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-formamid;
 10 (51) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid; (52) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-propionamid;
 (53) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-butyramid;
 (54) Pentansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (55) Hexansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 15 (56) Heptansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (57) Octansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (58) Nonansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (59) Decansäure-[2-ethyl-2,6,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (60) Undecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 20 (61) Dodecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (62) Tridecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (63) Tetradecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (64) Pentadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (65) Hexadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 25 (66) Heptadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (67) Octadecansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (68) [2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäuremethylester;
 (69) [2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäureethylester;
 (70) [2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäurebenzylester;
 30 (71) [2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbaminsäure-tert-butylester;
 (72) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäuremonoamid;
 (73) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-oxalsäureamidmethylester;
 (74) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäuremonoamid;
 (75) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-bernsteinsäureamidmethylester;
 35 (76) 3-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-acrylsäure;
 (77) 3-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-acrylsäuremethylester;
 (78) 4-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-buttersäure;
 (79) 4-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-buttersäuremethylester;
 (80) 5-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-pentansäure;
 40 (81) 5-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-carbamoyl]-pentansäuremethylester;
 (82) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-4-hydroxy-butyramid;
 (83) 6-Hydroxy-hexansäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (84) Cyclohexancarbonsäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 (85) Cyclohex-3-encarbonsäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 45 (86) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-benzamid;
 (87) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-terephthalsäureamidmethylester;
 (88) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isophthalsäureamidmethylester;
 (89) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-phthalsäuremonoamid;
 (90) Naphthalin-1-carbonsäure-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-amid;
 50 (91) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acrylamid;
 (92) N-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-2-methyl-acrylamid;
 (93) N-Butyl-N-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-acetamid;
 (94) [2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;
 (95) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-methylharnstoff;
 55 (96) 1-Ethyl-3-[2-ethyl-2,6,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;
 (97) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-isopropylharnstoff;
 (98) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-octadecylharnstoff;
 (99) 1-Cyclohexyl-3-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-harnstoff;
 (100) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenylharnstoff;
 60 (101) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-p-tolylharnstoff;
 (102) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-naphthalin-1-yl-harnstoff;
 (103) 3-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,1-dimethylharnstoff;
 (104) 1-Butyl-1-[2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3-phenylharnstoff;
 (105) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrolidin-2,5-dion;
 65 (106) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-pyrrol-2,5-dion;
 (107) 1-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-3,4-dimethyl-pyrrol-2,5-dion;
 (108) 2',2'-Diethyl-6',6'-dimethyl-1'-(1-phenyl-ethoxy)-[1,4']bipiperidinyl-2,6-dion;
 (109) 2-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-isoindol-1,3-dion;

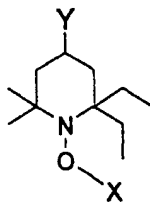
(110) 2-[2,2-Diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindol-5-carbonsäure.

7. Verbindung nach Anspruch 5 oder 6, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- (1) Ameisensäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (2) Essigsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (3) Propionsäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (4) Buttersäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (5) Pentansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (6) Hexansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (7) Heptansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (8) Octansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (9) Nonansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (10) Decansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (11) Undecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (12) Dodecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (13) Tridecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (14) Tetradecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (15) Pentadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (16) Hexadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (17) Heptadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (18) Octadecansäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (19) Ameisensäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (20) Essigsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (21) Propionsäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (22) Buttersäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (23) Pentansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (24) Hexansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (25) Heptansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (26) Octansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (27) Nonansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (28) Decansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (29) Undecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (30) Dodecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (31) Tridecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (32) Tetradecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (33) Pentadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (34) Hexadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (35) Heptadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester;
 - (36) Octadecansäure-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester.
8. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
 - b) eine Verbindung der Formel Ia oder IIa

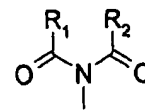
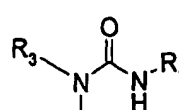
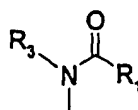
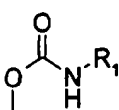
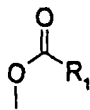


(Ia)



(IIa)

worin
Y einen Rest



darstellt;

R₁ Wasserstoff, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), -COO-Phenyl, -COO-Benzyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₁₈Alkyl, C₂-C₄Alkenyl, C₁-C₁₈Alkyl oder C₂-C₄Alkenyl, substituiert mit OH, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), C₂-C₁₈Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, unsubstituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl; oder mit C₁-C₄Alkyl, -COOH oder -COO-(C₁-C₄Alkyl) substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈Alkyl darstellt oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen

Ring bilden, der eine ungesättigte Bindung aufweisen kann oder an einen Benzolring kondensiert ist;

R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellt; und

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -(C₅-C₁₂)-3-Cycloalkenyl, -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₂-C₄Alkyl)CR₂₀-C(O)-phenyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-di(C₁-C₄)alkyl, (C₂-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₂-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₂-C₄)Alkyl darstellt, mit der Maßgabe, dass Benzoesäure-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin-4-ylester ausgeschlossen ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden und Vinylidenhalogeniden, ausgewählt ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α-C₅-C₁₈Alken, Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, worin R_a Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl darstellt, R_b NH₂, O⁻(Me⁺), Glycidyl, unsubstituiertes C₁-C₁₈Alkoxy, C₂-C₁₀₀Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₁₈Alkylamino, Di(C₁-C₁₈alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₁₈alkyl)amino, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻ darstellt;

An⁻ ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;

Me ein einwertiges Metallatom oder Ammonium darstellt;

Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt,

bedeuten.

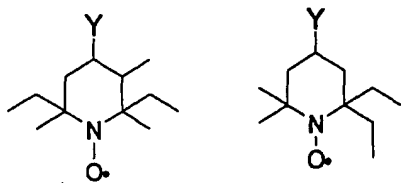
11. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin die Starterverbindung in einer Menge von 0,01 Mol-% bis 30 Mol-% vorliegt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch freie radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder Monomere/Oligomere in Gegenwart einer Starterverbindung der Formel Ia oder IIa unter Reaktionsbedingungen, die die Spaltung der Bindung O-C unter Bildung von zwei freien Radikalen bewirken können, wobei das Radikal ·X die Polymerisation starten kann, umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Spaltung der Bindung O-C durch Erhitzen bewirkt wird und bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C stattfindet.

14. Polymer oder Oligomer, an das mindestens eine Startergruppe -X und mindestens eine Oxyamino-Gruppe der Formel Ia oder IIa nach Anspruch 1 gebunden ist.

15. Verbindung der Formel IIIa und IVa

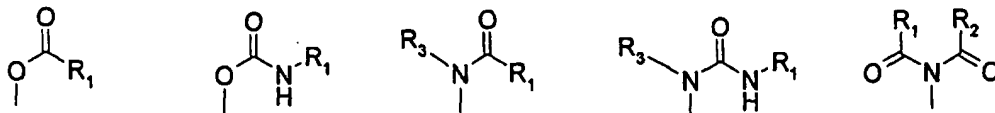


(IIIa)

(IVa)

worin

Y einen Rest



darstellt;

R₁ Wasserstoff, -COOH, -COO(C₁-C₄Alkyl), -COO-Phenyl, -COO-Benzyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₁₈Alkyl, C₂-C₄Alkenyl, C₁-C₁₈Alkyl oder C₂-C₄Alkenyl, substituiert mit OH, -COOH, -COO(C₁-C₄)Alkyl, C₂-C₁₈Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, unsubstituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl; oder mit C₁-C₄Alkyl, -COOH oder -COO-(C₁-C₄Alkyl) substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl oder Naphthyl darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈Alkyl darstellt oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen Ring bilden, der eine ungesättigte Bindung aufweisen kann oder an einen Benzolring kondensiert ist;

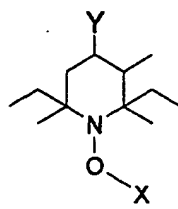
R₃ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellt; mit der Maßgabe, dass 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxyl, 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxyl, 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxyl und 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxyl ausgeschlossen sind.

16. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

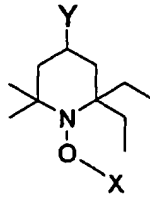
a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und

- b) eine Verbindung der Formel IIIa oder IVa und
 c) eine Quelle für freie Radikale, die die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten können.

17. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch freie radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer/ Oligomer, das Unterziehen der Zusammensetzung nach Anspruch 16 Wärme oder aktinischer Strahlung umfasst.
 18. Verwendung einer Verbindung der Formeln Ia oder IIa



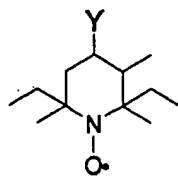
(Ia)



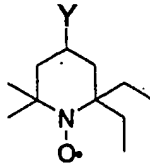
(IIa)

nach Anspruch 1 für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren.

19. Verwendung einer Verbindung der Formeln IIIa oder IVa



(IIIa)



(IVa)

nach Anspruch 15, zusammen mit einer Quelle für freie Radikale zur Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers.

- Leerseite -